

УДК 535.34+541.14 : 539.19

ДВУХКВАНТОВЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ РОРОР

Аристов А. В., Шевандин В. С.

Исследованы флуоресцентные и спектроскопические характеристики растворов РОРОР в циклогексане и этаноле в условиях их фотолиза импульсами излучения третьей гармоники неодимового лазера с длительностью по полуширине 25 нс. Обнаружено, что максимальная концентрация молекул в первом синглет-возбужденном (S_1) состоянии составляет 0.5 от общей концентрации красителя в неполярных растворах определяется накоплением молекул в триплетном (T) состоянии, а в полярных вдобавок и накоплением обратимого фотопродукта. Этот фотопродукт образуется в результате поглощения возбуждающего излучения из S_1 -состояния с квантовым выходом ~ 0.3 и имеет время жизни ~ 10 нс. Через промежуточный фотопродукт идет образование стабильных фотопродуктов с общим квантовым выходом $5 \cdot 10^{-3}$. Значения сечений переходов в максимумах полос поглощения из S_1 - и T -состояний (область 540–580 нм) составляют $\sim 1 \cdot 10^{-16}$ см², что существенно затрудняет обнаружение продуктов фотореакций по спектрам наведенного поглощения.

Растворы и пары РОРОР (1,4-ди-[2-(5-фенилдоксазолил)]-бензола) в настоящее время успешно применяются в качестве активных сред для получения лазерного излучения в фиолетовой области спектра. В работах [1, 2] было показано влияние поглощения излучения накачки из возбужденных состояний на характеристики лазеров на растворах и парах РОРОР, в работах [3, 4] исследована ступенчатая ионизация паров РОРОР, в работе [5] обнаружена двухступенчатая ионизация раствора РОРОР в тетрагидрофуране с квантовым выходом фотораспада $\sim 10^{-3}$. Однако систематические данные о фотолизе растворов РОРОР излучением гармоник твердотельных лазеров в настоящее время отсутствуют.

Нами исследованы флуоресцентные и спектроскопические характеристики кислородсодержащих растворов РОРОР в циклогексане и этаноле при их возбуждении одиночными импульсами третьей гармоники ($\lambda = 353$ нм) неодимового лазера с длительностью по полуширине, равной 25 нс. Схема экспериментальной установки позволяла регистрировать сигнал люминесценции исследуемого раствора и осуществлять его зондирование в максимуме возбуждения и после его окончания.

На рис. 1 представлены зависимости относительной концентрации (n_1/n) молекул в первом возбужденном состоянии (S_1) от амплитудного значения интенсивности возбуждающего потока (Φ^m). Как видно из рисунка, максимальное значение n_1 составляет 0.5 от общей концентрации красителя в циклогексане и 0.3 в этаноле. Насыщение относительной заселенности S_1 -состояния на уровне, заметно отличающемся от единицы, свидетельствует о накоплении фотопродуктов, образующихся в процессе возбуждения.

Рассмотрим основные причины, которые могут приводить к дефициту заселенности S_1 -состояния. Известно [6], что константа p_{ST} скорости интеркомбинационной S_1 — T -конверсии в парах РОРОР составляет $4.5 \cdot 10^7$ с⁻¹. Следовательно, за время действия возбуждающего импульса происходит заметное накопление молекул в T -состоянии. Поглощение УФ излучения из S_1 -состояния, как показано в работах [7, 8] на примере растворов ароматических веществ, приводит к ионизации с образованием пары катион-радикал—электрон ($P^+ \dots e^-$). Время рекомбинации пары в неполярных растворителях не превышает 10^{-11} с, а вероятность образования S_1 -состояния при рекомбинации

близка к единице [7, 8]. Таким образом, в растворе циклогексана поглощение второго кванта в конечном итоге не вызывает дезактивации S_1 -состояния, а распределение молекул красителя по состояниям достаточно хорошо описывается схемой $S_0 \rightleftharpoons S_1 \rightsquigarrow T$.

В полярных растворителях в отличие от неполярных вероятность образования S_0 -состояния при рекомбинации пары весьма значительна [7], что по существу приводит к световому тушению флуоресценции [9].

Поскольку в полярных растворителях после образования пары происходит процесс сольватации заряженных частиц, то время их жизни существенно возрастает, и открывается возможность дальнейших химических превращений. Следовательно, в этанольных растворах при оценке распределения молекул по состояниям необходимо учитывать двухквантовый процесс накопления промежу-

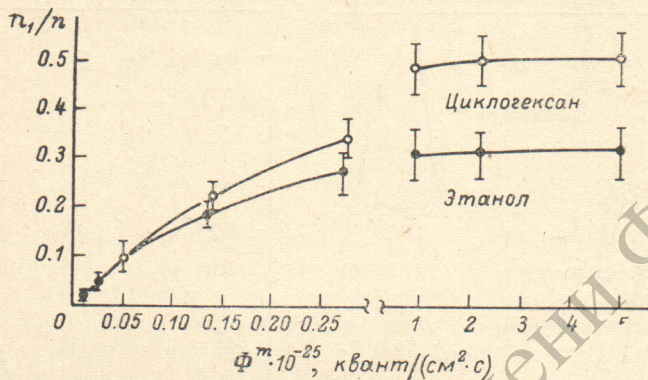
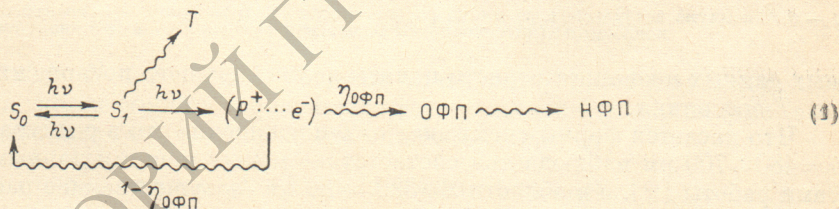


Рис. 1. Зависимость заселенности S_1 -состояния от интенсивности возбуждения (концентрация красителя $1 \cdot 10^{-5}$ М).

точных обратимых (ОФП) с квантовым выходом $\eta_{\text{ОФП}}$ и конечных необратимых фотопродуктов (НФП) с общим квантовым выходом $\eta_{\text{НФП}}$



Чтобы убедиться в правильности предлагаемой схемы фотопроцессов, были осуществлены опыты по необратимой фотодеструкции растворов РОРОР в условиях насыщения заселенности S_1 -состояния. Нами регистрировалось падение величины амплитуды импульса люминесценции при последовательном облучении этанольного раствора. Оказалось, что снижение интенсивности возбуждения в импульсе полностью коррелирует со снижением доли выцветших молекул. Поскольку концентрация синглет-возбужденных молекул при этом не менялась, очевидно, что образование стабильных фотопродуктов происходит в результате поглощения излучения из возбужденного (S_1 или T) состояния. При добавлении в этанольный раствор РОРОР концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ М вещества, увеличивающего скорость S_1 — T -конверсии (КJ концентрации $1.6 \cdot 10^{-2}$ М), интенсивность люминесценции свежеприготовленного раствора снизилась в 1,6 раза и так же снизилась доля выцветших молекул. Этот опыт доказывает определяющую роль поглощения УФ излучения синглет-возбужденными молекулами РОРОР в необратимом обесцвечивании этанольных растворов. Необходимо заметить, что в циклогексане также наблюдалось необратимое обесцвечивание, однако его скорость на порядок меньше, чем в этаноле.

Для оценки распределения молекул РОРОР по состояниям в соответствии со схемой (1) были привлечены данные по оптическому зондированию возбужденных растворов. На рис. 2 изображены спектры поглощения (оптические плот-

ности в натуральных логарифмах) в максимуме импульса третьей гармоники (1) и с задержкой в 40 нс (2), т. е. когда заселенность S_1 -состояния спадала до нуля. Полосы долгоживущего поглощения с максимумом на $\lambda=540$ нм в циклогексане и на $\lambda=530$ нм в этаноле затухают с временами, равными 175 ± 25 и 190 ± 25 нс соответственно. При уменьшении интенсивности возбуждения интенсивность полос на $\lambda=540$ нм в циклогексане уменьшается, а на $\lambda=360$ нм возрастает адекватно падению заселенности S_1 -состояния. В работе [1^a] приведены данные по $T-T$ -поглощению гексанового раствора ROROR, а в работе [11] измерено время жизни T -состояния в гексане, равное 150 нс, что близко к полученному нами значению. Таким образом, совокупность полученных нами и литератур-

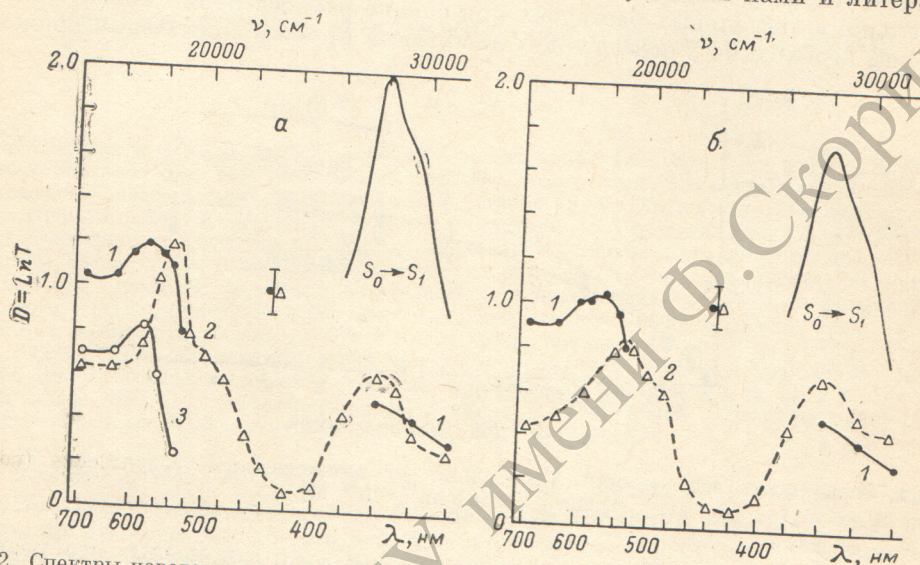


Рис. 2. Спектры наведенного поглощения растворов ROROR концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ М в циклогексане (а) и $3 \cdot 10^{-5}$ М в этаноле (б).
1 — в максимуме возбуждающего импульса, 2 — после его окончания, 3 — спектр синглет-синглетного поглощения (интенсивность возбуждения составляет $3 \cdot 10^{25}$ квант/см²·с).

ных данных позволяет отнести полосы долгоживущего поглощения к переходам из T -состояния.

Что касается формы спектров $T-T$ -поглощения, то в спектральной области $\lambda=480-700$ нм наблюдается соответствие между нашими данными и результатами работы [10], а в области $\lambda=320-480$ нм — существенное расхождение. По нашим данным, под полосой люминесценции наблюдается провал в спектре $T-T$ -поглощения, а, по данным работы [10], его интенсивность в этой области составляет примерно половину от максимальной ($\lambda=540$ нм). В соответствии с результатами наших измерений основная полоса поглощения растворов ROROR просветляется под действием мощного излучения третьей гармоники неодимового лазера, и это просветление сохраняется после окончания возбуждения. В работе [10] обсуждаемое просветление не наблюдалось, на основании чего был сделан вывод о равенстве сечений S_0-S_1 - и $T-T$ -поглощения на $\lambda=378$ нм.

Рассмотрим заселенность состояний молекул ROROR в неполярном растворителе. Допустим, что распределение частиц между состояниями S_0 и S_1 описывается стационарным приближением $n_1(t) = n_0(t) \Phi \sigma_0 \tau$ (σ_0 — сечение поглощения из S_0 -состояния на $\lambda=353$ нм, τ — флуоресцентное время жизни), форма импульса флуоресценции моделируется гауссовой кривой, а концентрация триплетных молекул равна $p_{ST} \int n_1(t) dt$. Воспользовавшись табличным значением интеграла от гауссовой функции, получим, что в максимуме возбуждения

$$n_0^m = n_1^m / \Phi \sigma_0 \tau, \quad n_T^m = n_1^m p_{ST} 1.35 \cdot 10^{-8}, \quad n_0^m + n_1^m + n_T^m = n. \quad (2)$$

Учитывая, что $\Phi^m = 3 \cdot 10^{25}$ квант/см²·с, $\sigma_0 = 1.7 \cdot 10^{-16}$ см², $\tau = 1.2$ нс, а из люминесцентных измерений $n_1^m = 0.5n$, получим $n_0^m = 0.1n$. Следовательно, доля

триплетных молекул составит $n_T^m = 0.4n$. Для выполнения такого баланса частиц необходимо, чтобы $p_{ST} = 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, что близко к значению, полученному для газовой фазы [6]. После окончания возбуждения оптическая плотность $D = 0.65$ раствора на $\lambda = 360 \text{ нм}$ обусловлена суммой S_0 — S_1 - и T — T -поглощения: $D = (n_0 \sigma_0 + n_T \sigma_T) l$, где $l = 5 \text{ мм}$ — длина зондируемого слоя. Полагая, что $n_T = 2n_T^m = 0.8n$ и соответственно $n_0 = 0.2n$, получим величину $\sigma_T = 2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$. Значение сечения поглощения σ_1 из S_1 -состояния на $\lambda = 360 \text{ нм}$ определялось из условия $D^m = (n_0^m \sigma_0 + n_1^m \sigma_1 + n_T^m \sigma_T) l = 0.5$ и составило $\sigma_1 = 3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$.

Составим систему уравнений для баланса частиц в этанольном растворе в соответствии со схемой (1), принимая во внимание образование только ОФП, поскольку доля образовавшихся за один импульс стабильных фотопродуктов не превышает $2 \div 3 \%$ от общей концентрации красителя

$$\left. \begin{aligned} n_0^m \Phi^m \sigma_0 &= n_1^m [(1/\tau) + \Phi^m \sigma_1 (1 - \eta_{\text{ОФП}})], \\ n_T^m &= 1.35 \cdot 10^{-8} p_{ST} n_1^m, \quad n_T = 2n_T^m, \\ n_0^m + n_1^m + n_T^m + n_{\text{ОФП}}^m &= n_0 + n_T + n_{\text{ОФП}} = n, \\ D &= (n_0 \sigma_0 + n_T \sigma_T + n_{\text{ОФП}} \sigma_{\text{ОФП}}) l, \\ D^m &= (n_0^m \sigma_0 + n_1^m \sigma_1 + n_T^m \sigma_T + n_{\text{ОФП}}^m \sigma_{\text{ОФП}}) l. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь, как и прежде, величины с индексом m определяются в максимуме возбуждения, а без индекса — после его окончания. Для решения системы (3) необходимо связать величину $\eta_{\text{ОФП}}$ независимым образом с другими величинами, входящими в (3). Составим уравнение для определения концентрации $n_{\text{ОФП}}(t)$ фотопродуктов, учитывая, что скорость перевода молекул из S -состояния в ОФП составляет $\eta_{\text{ОФП}} \Phi(t) \sigma_1 n_1(t)$

$$(dn_{\text{ОФП}}/dt) + (n_{\text{ОФП}}/\tau_{\text{ОФП}}) = \eta_{\text{ОФП}} \Phi(t) \sigma_1 n_1(t), \quad (4)$$

где $\tau_{\text{ОФП}}$ — время жизни ОФП. Для решения уравнения (4) в аналитическом виде для простоты положим, что входящая в него вынуждающая функция $\Phi(t) n_1(t)$ имеет форму треугольного импульса

$$(dn_{\text{ОФП}}/dt) + (n_{\text{ОФП}}/\tau_{\text{ОФП}}) = A(1 - k|t|), \quad (5)$$

где $A = \eta_{\text{ОФП}} \Phi^m \sigma_1 n_1^m$, $k = 0.5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Решение уравнения (5) дает нам следующие выражения для концентрации обратимых фотопродуктов в максимуме возбуждающего импульса ($n_{\text{ОФП}}^m$) и после его окончания ($n_{\text{ОФП}}$):

$$n_{\text{ОФП}}^m = A \tau_{\text{ОФП}} \{1 - k \tau_{\text{ОФП}} [1 - \exp(-1/k \tau_{\text{ОФП}})]\}, \quad (6)$$

$$n_{\text{ОФП}} = A k \tau_{\text{ОФП}}^2 [\exp(1/k \tau_{\text{ОФП}}) - 2 + \exp(-1/k \tau_{\text{ОФП}})] \exp(-1/k \tau_{\text{ОФП}}). \quad (7)$$

Решая систему (3) совместно с уравнениями (6) и (7) и полагая, что, как и в циклогексане, $\sigma_T = 2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, $\sigma_1 = 3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, $p_{ST} = 6 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, получим: $n_0^m = 0.07 n$, $n_1^m = 0.3 n$, $n_T^m = 0.24 n$, $n_{\text{ОФП}}^m = 0.39 n$, $n_0 = 0.24 n$, $n_T = 0.48 n$, $n_{\text{ОФП}} = 0.28 n$, $\sigma_{\text{ОФП}} = 7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ на $\lambda = 360 \text{ нм}$, $\eta_{\text{ОФП}} = 0.3$, $\tau_{\text{ОФП}} = 10 \text{ нс}$. Значения заселенностей состояний, а также сечений поглощения из возбужденных состояний в обоих растворителях определены, по нашим оценкам, с точностью $\pm 50 \%$. Столь значительная величина погрешности обусловлена рядом факторов, а именно: неточностью в измерении величин n_1^m , D^m и D , допущением о неизменности значений σ_1 , σ_T и p_{ST} при переходе от циклогексана к этанолу, упрощением формы возбуждающего импульса.

На основании того что в максимуме возбуждения концентрация триплетных молекул составляет $1/2$ от их концентрации в конце импульса, можно из общего спектра наведенного поглощения в циклогексане выделить спектр поглощения из S_1 -состояния (рис. 2, 3). Пользуясь данными о заселенности состояний, находим, что в максимуме поглощения из S_1 -состояния ($\lambda = 580 \text{ нм}$) $\sigma_1 = 1.1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, что близко к значению, полученному в работе [12] методами пикосекундной спектроскопии, а в максимуме T — T -поглощения ($\lambda = 540 \text{ нм}$) $\sigma_T = 1.0 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Столь высокие значения сечений переходов из возбужденных состояний суще-

ственно затрудняют обнаружение промежуточных продуктов фотореакций в этанольном растворе по спектрам наведенного поглощения в видимой области спектра. Это в свою очередь ограничивает возможность выяснения природы обратимого фотопродукта. Полученные нами данные о времени жизни ОФП (~ 10 -нс) не позволяют отождествить его с первичной парой, поскольку время ее жизни в спиртах не превышает 0.5 нс [13]. Скорее всего обратимый фотопродукт представляет собой катион-радикал красителя, вступающий в реакцию перезарядки [14] с молекулой спирта, для инициирования которой требуется поглощение катион-радикалом светового кванта. Такие процессы, о наличии которых свидетельствует, в частности, сокращение времени жизни промежуточных фотопродуктов при увеличении интенсивности возбуждения, протекают, по-видимому, и в водно-мицеллярных растворах родамина 6Ж [15]. Как следует из наших измерений, вероятность поглощения возбуждающего излучения обратимым фотопродуктом при $\Phi^m = 3 \cdot 10^{25}$ квант/см²·с составляет $\Phi^m \sigma_{\text{ОФП}} \sim 10^2 \text{ с}^{-1}$, и если величина выхода реакции перезарядки находится в пределах даже сотых — десятых долей единицы, то время жизни ОФП в таких условиях возбуждения может определяться преимущественно этим процессом перезарядки.

Резюмируя результаты исследования растворов РОРОР в условиях интенсивного оптического возбуждения, подчеркнем, что при осуществлении генерации света на этих средах основным фактором, могущим ограничить их лазерную эффективность, является накопление триплетных молекул, а в полярных растворителях вдобавок и фотопродуктов. Поглощение генерируемого излучения из T -состояния и фотопродуктами, по-видимому, играет второстепенную роль.

Литература

- [1] Абакумов Г. А., Воробьев С. А., Симонов А. П. — Квант. электрон., 1977, т. 4, № 9, с. 1926—1932.
- [2] Зуев В. С., Стойлов Ю. Ю., Трусков К. К. — Тр. ФИАН, 1980, т. 125, с. 20—45.
- [3] Абакумов Г. А., Анисимов Ю. М., Пикельни В. Ф., Поляков Б. И., Симонов А. П. — Квант. электрон., 1979, т. 6, № 2, с. 397—400.
- [4] Зубарев И. Г., Котов А. В., Логунов О. А., Стойлов Ю. Ю. — Квант. электрон., 1978, т. 5, № 1, с. 51—55.
- [5] Абакумов Г. А., Подольская Л. С., Поляков Б. И., Симонов А. П., Фадеев В. В., Фадеева Н. А., — ЖПС, 1977, т. 27, № 4, с. 708—712.
- [6] Трусков К. К. — Квант. электрон., 1981, т. 8, № 10, с. 2107—2114.
- [7] Кирюхин Ю. И., Боровкова В. А., Синицына З. А., Багдасарьян Х. С. — Хим. выс. энергий, 1979, т. 13, № 6, с. 509—514.
- [8] Боровкова В. А., Кирюхин Ю. И., Синицына З. А., Ромашов Л. В., Багдасарьян Х. С. — Хим. выс. энергий, 1981, т. 15, № 3, с. 255—262.
- [9] Шевандин В. С., Аристов А. В. — Опт. и спектр., 1980, т. 48, в. 1, с. 62—64.
- [10] Борисевич Н. А., Болотько Л. М., Толкачев В. А. — ДАН СССР, 1975, т. 222, № 6, с. 1361—1364.
- [11] Болотько Л. М. — ДАН БССР, 1975, т. 19, № 12, с. 1074—1077.
- [12] Magde D., Gaffney S. T., Campbell B. F. — IEEE J. Quant. Electron., 1981, v. 17, № 4, p. 489—495.
- [13] Багдасарьян Х. С. — В кн.: Возбужденные молекулы. Кинетика превращений, Л., 1982, 260 с.
- [14] Скворцов В. И., Алфимов М. В. — ДАН СССР, 1974, т. 217, № 3, с. 635—638.
- [15] Аристов А. В., Шевандин В. С. — Опт. и спектр., 1980, т. 48, в. 6, с. 1168—1172.

Поступило в Редакцию 31 января 1983 г.