

ДВУХКВАНТОВЫЙ ФОТОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РОДАМИНОВ

Аристов А. В., Шевандин В. С.

В [1] сообщалось об обнаружении двухквантовой фотореакции димеров родаминов 6Ж и С, идущей через первое синглетное (S_1) возбужденное состояние. Образование фотопродуктов при этом регистрировалось по просветлению основной полосы поглощения димеров. В этой статье изложены результаты дальнейшего изучения спектроскопических характеристик фотопродуктов родаминов при двухступенчатом возбуждении. В литературе имеются сведения о двухквантовом фотолизе видимым [2] и УФ [3, 4] излучением мономеров родаминов в спирте при лазерном возбуждении и в водных растворах при ламповой УФ накачке [5]. Однако из литературных данных нельзя получить достаточно надежную информацию о фотопревращениях мономеров в конкретных условиях и использовать ее для выделения из общей картины тех процессов, которые обусловлены димерами. Причина этого заключается в чрезвычайной чувствительности фотореакций красителей к способу возбуждения и составу растворов оправдано еще и целесообразностью разработки экспериментальной методики, которая затем применяется к менее изученным объектам — концентрированным растворам.

Нами использовались водные и спиртовые растворы родаминов 6Ж (марки «Хроматографически чистый») и С (марки «Для квантовой электроники») при возбуждении импульсами второй гармоники неодимового лазера ($\lambda = 530$ нм, длительность на уровне $1/e$ 30 нс). Оптическое зондирование растворов осуществлялось в момент времени, приходящийся на окончание возбуждающего импульса, чтобы по возможности исключить влияние синглет-возбужденных молекул красителя. Ограничение спектральной области зондирования диапазоном $\lambda = 400 \div 520$ нм обусловлено тем, что в этих пределах расположены полосы поглощения первичных продуктов фотолиза мономеров родаминов — катион- и анион-радикалов [4, 6], а также катион-радикала димера родамина 6Ж [7].

Предварительными опытами было установлено, что в разбавленных водных и спиртовых растворах родамина 6Ж зависимость амплитуды импульса люминесценции (I) от интенсивности возбуждающего потока (Φ_m) в максимуме имеет обычный характер и насыщается при $\Phi_m \sigma_0 \tau \gg 1$, где σ_0 — сечение поглощения из основного (S_0) состояния, τ — флуоресцентное время жизни. Ранее нами было показано [9], что в спиртовых растворах при накачке излучением с $\lambda = 530$ нм распределение молекул происходит практически только между S_0 - и S_1 -состояниями и зависит от соотношения сечений переходов между ними на частоте возбуждения. Насыщение сигнала флуоресценции в этом случае соответствует 90 %-ной заселенности S_1 -состояния.

Сигнал люминесценции пропорционален произведению концентрации синглет-возбужденных молекул (n_1) на вероятность излучательного перехода

$$I \sim n_1 \eta / \tau, \quad (1)$$

где η — квантовый выход люминесценции. Согласно нашим измерениям, величины квантовых выходов в воде и спирте соотносятся как 0.93 : 1, времена жизни равны, а с учетом различия спектров люминесценции предельная заселенность S_1 -состояния молекул в водном растворе составляет 0.8 от одной и той же величины в спиртовом растворе, т. е. примерно 0.7 от общего числа молекул красителя. Частично до уровня 0.9 относительно спиртового раствора снижение предельного значения n_1 можно было бы объяснить тем, что в воде сечение излучательного перехода на частоте возбуждающего света примерно в 2 раза выше, чем в спирте. Частично же дефицит заселенности S_1 -состояния можно отнести к действию фотохимических факторов. Из литературных данных

известно, что в этанольном растворе квантовый выход заряженных частиц при двухступенчатом возбуждении в основной полосе поглощения родаминов составляет $\sim 10^{-4}$ [2], что численно совпадает с верхним пределом при оценке квантового выхода необратимых продуктов, полученной в [8]. Казалось бы, что фотореакции со столь малыми значениями квантового выхода не могут оказать заметного влияния на общий баланс частиц. Однако переход от спиртовых к водным растворам может сопровождаться возрастанием роли фотореакций и как следствие этого дополнительным дефицитом заселенности S_1 -состояния молекул красителя.

Проверка этого предположения осуществлялась следующими способами: исследованием влияния различных факторов на люминесценцию красителя,

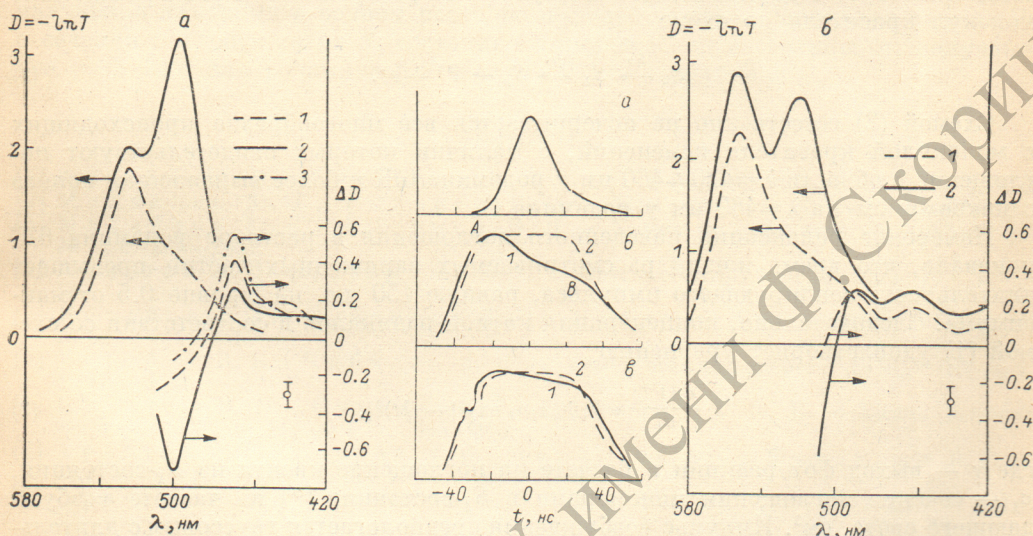


Рис. 1. Осциллограммы импульсов возбуждения (а) и люминесценции раствора родамина 6Ж в воде (б) и в этиловом спирте (в).

1 — максимальный уровень возбуждения, 2 — интенсивность возбуждения снижена в 4 раза.

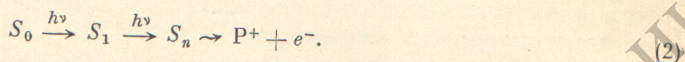
Рис. 2. Спектры стационарного (D) и наведенного (ΔD) поглощений водных растворов родаминов 6Ж (а) и С (б) концентрации $C = 2 \cdot 10^{-5}$ (1), $1 \cdot 10^{-3}$ (2) и $2 \cdot 10^{-5}$ М + 0.2 М EuCl_3 (3) при максимальном уровне возбуждения.

Доля мономеров составляет 0.65 (родамин 6Ж) и 0.44 (родамин С) для $C = 1 \cdot 10^{-3}$ М.

регистрацией выпадения в области его основной полосы поглощения, зондированием в области поглощения заряженных продуктов фотолиза растворов родаминов. Изучение формы импульса люминесценции водного раствора родамина 6Ж при максимальном возбуждении ($\Phi_m = 3 \cdot 10^{26}$ квант/см²·с) обнаруживает его несимметричность относительно вершины (рис. 1, б). Пологий спад интенсивности люминесценции на участке АВ может свидетельствовать о накоплении фотопродуктов. При снижении уровня возбуждения амплитуда импульса люминесценции остается прежней, однако величина спада уменьшается и при $\Phi_m \leq 7 \cdot 10^{25}$ квант/см²·с импульс люминесценции становится симметричным. В спиртовом растворе описанные выше фотопроцессы выражены гораздо слабее и наблюдаются только при максимальном возбуждении (рис. 1, в). Добавление в водный раствор доноров (аскорбиновая кислота и диэтиламин) и акцептора электрона (EuCl_3) в концентрации, превышающей 0.2 М, приводит к одинаковым результатам: амплитуда импульса люминесценции уменьшается, спад интенсивности после прохождения вершины становится более быстрым. К сожалению, в присутствии добавок адекватно снижалась люминесцентная способность растворов и в условиях слабого возбуждения излучением ртутной лампы. Таким образом, изучение люминесценции растворов в данном случае не позволяет сделать определенный вывод о механизме их фотопревращений.

Для решения этого вопроса было выполнено зондирование разбавленных водных растворов родаминов 6Ж и С после действия возбуждающего импульса.

Как видно из рис. 2, наблюдаются просветление полосы поглощения исходной формы родаминов (отрицательные значения ΔD) и появление наведенного поглощения с максимумом на $\lambda=470$ нм для раствора родамина 6Ж и на $\lambda=490$ нм для раствора родамина С. При добавлении акцептора электронов отмечается возрастание интенсивности наведенного поглощения. Совокупность экспериментальных данных позволяет, таким образом, сделать вывод о появлении катион-радикалов (P^+) красителей с характерной [4-6] полосой поглощения. В водном растворе родамина 6Ж без добавки была установлена линейная зависимость интенсивности поглощения катион-радикала от интенсивности возбуждения в области насыщения сигнала люминесценции, что дополнительно свидетельствует о двухквантовом возбуждении фотореакции через S_1 -состояние молекул красителя по схеме



Схемой (2) естественно не исчерпывается все многообразие происходящих с молекулой красителя изменений, о наличии которых свидетельствуют поглощение в области $\lambda=420-460$ нм у родамина 6Ж и более выраженная полоса с максимумом на $\lambda=460$ нм у родамина С.

Измерение релаксации наведенного поглощения в растворе родамина 6Ж показало, что время жизни рассматриваемых заряженных частиц превышает длительность зондирующего импульса, равную 150 нс на уровне 0.5 от максимума. Следовательно, концентрация катион-радикалов в соответствии со схемой (1) удовлетворяет уравнению

$$\frac{d[P^+]}{dt} = \gamma \Phi_m \sigma_1 n_1 \exp[-(\beta t)^2], \quad (3)$$

где γ — выход фотореакции в расчете на поглощение кванта из S_1 -состояния, σ_1 — сечение поглощения мономерами в S_1 -состоянии [9] на частоте возбуждающего света, см². Импульс возбуждения предполагается гауссовым с длительностью $2/\beta=30$ нс. Как показывают временные развертки сигнала люминесценции, в течение времени действия импульса возбуждения концентрация молекул в S_1 -состоянии изменяется на участке АВ приблизительно по линейному закону: $n_1(t) = n_1^0(1 - \alpha t)$, $\alpha > 0$, n_1^0 отсчитывается в момент $t=0$ (рис. 1, б). С учетом этого произведем интегрирование выражения (3)

$$[P^+] = \gamma \Phi_m \sigma_1 n_1^0 \int \exp[-(\beta t)^2] dt - \gamma \Phi_m \sigma_1 n_1^0 \int t \exp[-(\beta t)^2] dt. \quad (4)$$

Значение интеграла в первом члене правой части равенства (4) является табличным, во втором равно нулю. Окончательное выражение для γ имеет вид

$$\gamma = \frac{\beta [P^+]}{\sqrt{\pi} \Phi_m \sigma_1 n_1^0}. \quad (5)$$

Определяя величину $[P^+]$ по оптической плотности в полосах поглощения катион-радикалов с учетом данных [4, 6] о соответствующих сечениях переходов, получаем, что $\gamma=1 \cdot 10^{-3}$ для обоих исследованных родаминов.

Можно также оценить выход фотореакции по падению интенсивности люминесценции на участке АВ, которое составляет примерно 0.3 от максимального значения. Следовательно, за время действия возбуждающего импульса концентрация молекул родамина уменьшается на 0.2 относительно исходной, что в пересчете на количество поглощенных из S_1 -состояния квантов соответствует значению $\gamma=1 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, результаты, полученные независимыми методами, практически совпадают.

Что касается спиртового раствора, то люминесцентный метод дает величину $\gamma \leq 3 \cdot 10^{-4}$. В [2] приведено значение $\gamma \approx 1 \cdot 10^{-4}$ для реакции двухквантового фотоокисления кислородом родамина 6Ж, довольно близкое к полученному нами.

В концентрированном водном растворе интенсивность поглощения катион-радикала на $\lambda=470$ нм такова, что его появление обусловлено только фоторе-

акцией мономерной формы, рассмотренной выше. Наблюдаемое одновременно просветление димерной полосы поглощения (максимум на $\lambda=500$ нм) свидетельствует о переходе значительной доли димеров в фотопродукт. Двухквантовый характер этого процесса был установлен ранее [1]. Однако адекватное появление полосы поглощения катион-радикала димера с максимумом на $\lambda=460$ нм [7], как видно из рисунка, нами зарегистрировано не было. Причиной тому может быть сравнительно малое сечение поглощения катион-радикала димера, значение которого, к сожалению, в [7], не приведено. Возможной причиной отсутствия катион-радикалов может служить различие в механизмах возбуждения фотореакции и условиях опыта — триплет-триплетная аннигиляция в смеси полярного и неполярного растворителей [7] и двухступенчатое поглощение излучения димерами в водном растворе в нашем случае. Используя данные [1] о сечении поглощения из S_1 -состояния димеров и его заселенности, получаем, что $\gamma=3 \cdot 10^{-4}$ для родамина 6Ж и $\gamma=4 \cdot 10^{-4}$ для родамина С.

Литература

- [1] Аристов А. В., Шевандин В. С. — *Опт. и спектр.*, 1984, т. 57, в. 4, с. 574.
- [2] Михайлов Ю. Т., Рыльков В. В. — *ЖПС*, 1982, т. 36, № 3, с. 445—451.
- [3] Михайлов Ю. Т., Рыльков В. В. — *Химия высоких энергий*, 1981, т. 15, № 3, с. 263—266.
- [4] Аристов А. В., Шевандин В. С. — *Опт. и спектр.*, 1981, т. 50, в. 3, с. 587—589.
- [5] Коробов В. Е., Славнова Т. Д., Чибисов А. К. — *ЖПС*, 1977, т. 26, № 5, с. 841—843.
- [6] Коробов В. Е., Чибисов А. К. — *Химия высоких энергий*, 1976, т. 10, № 2, с. 177—178.
- [7] Пугачев В. Л., Славнова Т. Д., Чибисов А. К. — *Химия высоких энергий*, 1977, т. 11, № 4, с. 355—360.
- [8] Аристов А. В., Снегов М. И., Черкасов А. С., Шевандин В. С. — *Опт. и спектр.*, 1978, т. 45, в. 4, с. 621—622.
- [9] Аристов А. В., Шевандин В. С. — *Опт. и спектр.*, 1977, т. 42, в. 1, с. 201—203.

Поступило в Редакцию 13 января 1984 г.

УДК 621.373 : 535

Опт. и спектр., т. 58, в. 3, 1985

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ В АКТИВНОЙ СРЕДЕ НА УШИРЕНИЕ ЛИНИИ ИЗЛУЧЕНИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО He—Ne ЛАЗЕРА С ВНУТРЕННИМИ ЗЕРКАЛАМИ

Власов А. Н., Крылов П. С., Привалов В. Е.

He-Ne лазеры с внутренними зеркалами, работающие в режиме ортогонально-поляризованных частот основной моды [1-3], являются наиболее перспективными средствами линейных измерений в промышленных условиях. Малая масса резонатора лазера, образованного активным элементом, к которому непосредственно крепятся зеркала, позволяет применить простой и надежный метод управления частотой излучения лазера путем терморегулирования длины резонатора. Стабилизированный лазер с внутренними зеркалами не только обеспечит более высокую точность линейных измерений, но и может послужить основой спектральных приборов. В последнем случае важную роль играет ширина линии излучения.

Стабилизация частоты такого лазера осуществлялась в нашем случае по разности интенсивностей соседних ортогонально-поляризованных частот. Зона генерации обеспечивала двухчастотный режим. Высокая крутизна дискриминационной характеристики позволяет достичь больших значений ста-