

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Е. Б. Асланиди, А. И. Курасбедиани, Б. С. Лежава и В. В. Мумладзе

Экспериментально показано, что характер нелинейного поглощения растворов органических красителей существенно зависит от свойств применяемого растворителя. Подбором растворителя для одного из красителей получено полное просветление $\sim 100\%$. Показано, что приближение собственного поглощения растворителя к полосе поглощения красителя полностью меняет характер изменения коэффициента поглощения раствора с мощностью проходящего через него лазерного излучения. Приводятся объяснение экспериментальных результатов. Вычислены поперечные сечения переходов между возбужденными синглетными состояниями.

Изучение нелинейного поглощения света растворами органических красителей интересно с точки зрения более ясного понимания спектродифференциальных параметров растворенных молекул, влияния энергии сольватации и практического применения указанных свойств в лазерной технике. В литературе вопросы нелинейного поглощения рассматривались многими авторами, например, [1-3].

В данной работе изучалось влияние растворителя на нелинейные свойства красителей.

Измерения проводились по схеме, приведенной на рис. 1. Просветляющий импульс рубинового лазера с модуляцией добротности 1 ($I=60$ Мвт/см², $\tau=30$ нсек.) фокусировался длиннофокусной линзой ($f=50$ см) на рабочую кювету 9 через 2-миллиметровые диафрагмы 7. Зондирующий импульс, отклоненный плоскопараллельной пластинкой 2 и ослабленный так, чтобы не давать нелинейных эффектов, фокусировался линзой 8 в ту же точку кюветы 9 перпендикулярно основному лазерному лучу. Размер рабочей части кюветы $1 \times 2 \times 0.1$ мм. При этом обеспечивалось хорошее пересечение обоих пучков на расстоянии в 0.05 мм от переднего торца кюветы. Диаметр зондирующего импульса в области пересечения пучков равен 0.1 мм, что обеспечивало гораздо лучшее приближение к условию оптически тонкого слоя, чем во всех предыдущих работах [1-3]. Сигнал зондирующего импульса поступает на ФЭУ-28 11 и осциллограф С1-42. На второй канал осциллографа от ФЭУ-28 10 одновременно подается сигнал, соответствующий полной величине основного лазерного импульса. Ослабление основного импульса проводилось предварительно откалиброванным на лазерной установке набором нейтральных светофильтров 4.

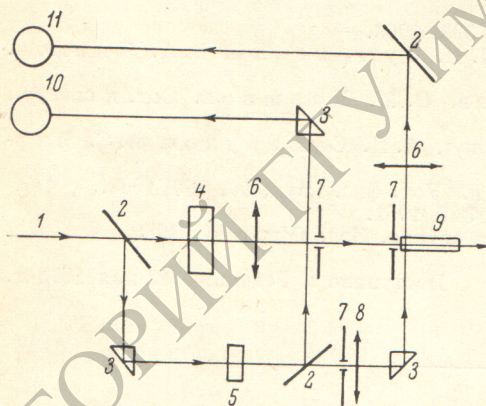


Рис. 1. Схема эксперимента.

1 — лазерное излучение, 2 — светоделительные пластинки, 3 — поворотные призмы, 4 — калиброванный аттенуатор, 5 — набор светофильтров для ослабления зондирующего импульса, 6 — длиннофокусные линзы, 7 — диафрагмы, 8 — короткофокусная линза, 9 — кювета (исследуемым раствором), 10, 11 — фотоумножители.

же точку кюветы 9 перпендикулярно основному лазерному лучу. Размер рабочей части кюветы $1 \times 2 \times 0.1$ мм. При этом обеспечивалось хорошее пересечение обоих пучков на расстоянии в 0.05 мм от переднего торца кюветы. Диаметр зондирующего импульса в области пересечения пучков равен 0.1 мм, что обеспечивало гораздо лучшее приближение к условию оптически тонкого слоя, чем во всех предыдущих работах [1-3]. Сигнал зондирующего импульса поступает на ФЭУ-28 11 и осциллограф С1-42. На второй канал осциллографа от ФЭУ-28 10 одновременно подается сигнал, соответствующий полной величине основного лазерного импульса. Ослабление основного импульса проводилось предварительно откалиброванным на лазерной установке набором нейтральных светофильтров 4.

Исследовались три красителя цианинового ряда. В качестве растворителей применялись шесть полярных соединений различной вязкости и с различным положением первого возбужденного синглетного состояния. Экспериментальные кривые приведены на рис. 2—4, (погрешность измерений $\sim 10\%$).

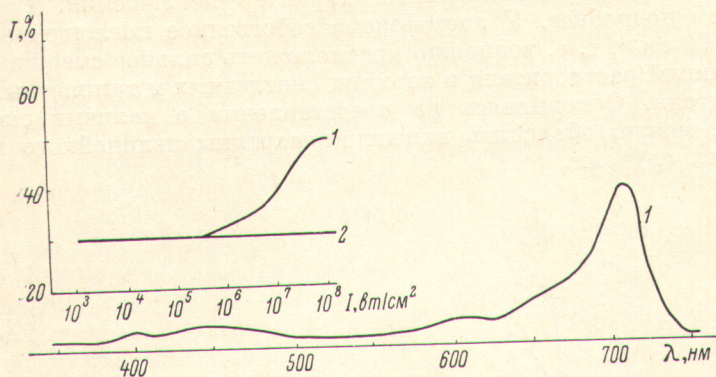


Рис. 2. Характеристика нелинейности и спектр поглощения красителя № 1.

1 — ацетофенон, 2 — глицерин, спирт, ацетон.

Из рис. 2—4 видно, что растворитель существенно меняет картину нелинейного поглощения. В общем случае различные действия среды на растворенную молекулу могут быть разбиты на две группы [4]: 1) универ-

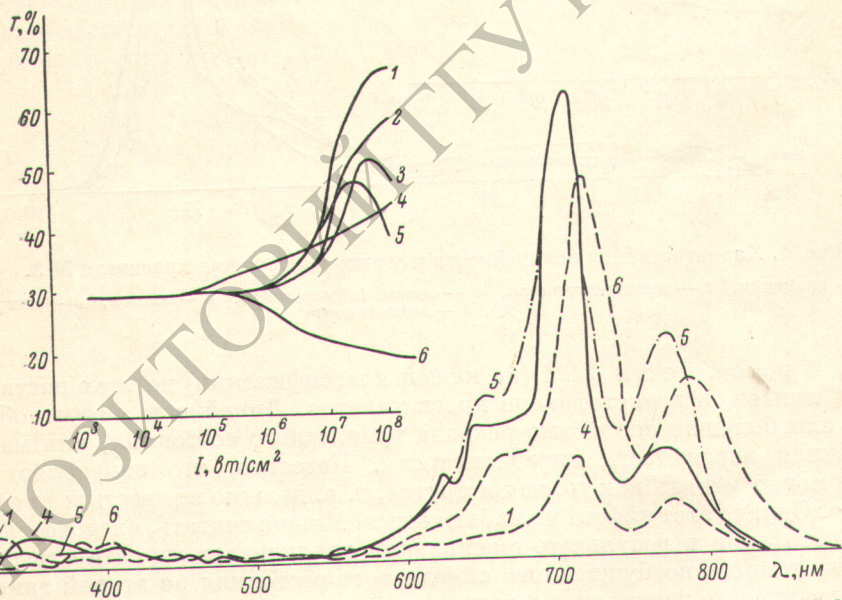


Рис. 3. Характеристика нелинейности и спектр поглощения красителя № 2.

1 — глицерин, 2 — диэтиленгликоль, 3 — спирт (абсолютный), 4 — ацетон, 5 — спирт (96%), 6 — ацетофенон.

сальные взаимодействия силового поля среды и растворенной молекулы; 2) специфические микровливания молекул растворителя на определенные узлы структуры молекулы. В результате таких взаимодействий спектр поглощения вещества претерпевает некоторые изменения. На данном этапе исследований пока нельзя однозначно говорить о конкретной природе действия сольватной оболочки растворителя на растворенную молекулу.

Выясним некоторые общие закономерности, вытекающие из экспериментальных кривых. Видно, что с увеличением вязкости растворителя степень и порог просветления увеличиваются и в случае красителя № 3 в глицерине пропускание достигает 100%, т. е. остаточные потери в этом случае удается свести до минимума. Ацетофенон оказывает самые разнообразные действия на нелинейный характер поглощения. Рассмотрим этот случай подробнее. У ацетофенона собственное поглощение начинается с $27\ 500\ \text{см}^{-1}$, т. е. возможно предположить сильное смешивание волновых функций растворителя и верхних синглетных и триплетных состояний красителя. Основываясь на представлении о наличии смешанных состояний, можно объяснить изменение картины нелинейного поглощения во всех случаях.

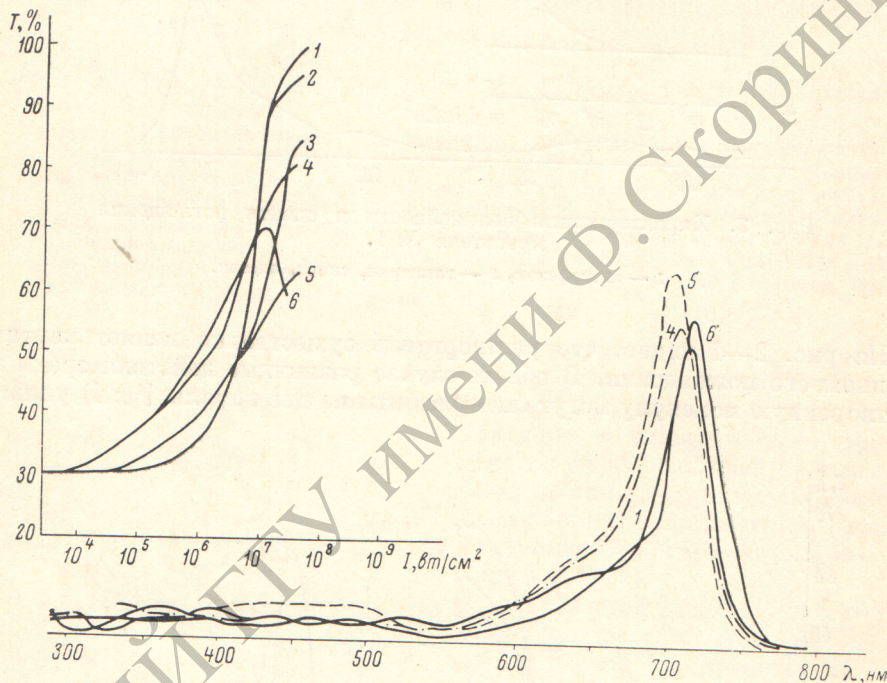


Рис. 4. Характеристика нелинейности и спектр поглощения красителя № 3.

1 — глицерин, 2 — диэтиленгликоль, 3 — спирт (абсолютный), 4 — ацетон, 5 — спирт (96%), 6 — ацетофенон.

1. Краситель № 1 (по нашей классификации) во всех растворителях линеен, а в ацетофеноне просветляется. Линейность можно объяснить или большой скоростью распада триплетного состояния, или малым значением вероятности интерконверсии. Известно, что изменение вязкости может менять как то, так и другое, т. е. должно привести к просветлению. Однако этот эффект не наблюдается. Можно считать, следовательно, что ацетофенон в результате смешивания увеличивает вероятность перехода из второго возбужденного синглетного состояния во второй триплет с последующим распадом по триплетной системе красителя, что и дает просветление.

2. Краситель № 2 во всех случаях просветляется, но просветление доходит только до 70%, а в ацетофеноне затемняется. Так как с увеличением вязкости просветление не доходит до 100%, то остаточное поглощение велико. Это поглощение может быть как синглет-синглетным, так и триплет-триплетным. Второе исключается, так как максимальное просветление с увеличением вязкости растворителя растет. Из спектра поглощения видно, что в случае ацетофенона коротковолновый максимум, который отождествляет второе возбужденное синглетное состояние красителя, смещается в длинноволновую сторону, уменьшая тем самым

энергетический синглет-синглетный зазор. При этом возможно увеличение поперечного сечения поглощения между возбужденными синглетными состояниями. Такой процесс как раз должен давать увеличение коэффициента поглощения с ростом плотности падающей мощности.

3. Краситель № 3. Просветление наблюдается везде, в глицерине доходит до 100%, а в ацетофеноне наблюдается двойная нелинейность. Такая картина может получаться только за счет сильного поглощения между вторым и третьим возбужденными синглетными состояниями, либо между вторым и третьим триплетами [1]. Ацетофенон может усилить как первый, так и второй процесс. Из анализа спектра поглощения этого красителя видно, что энергия второго возбужденного синглетного состояния $> 33\ 300\text{ см}^{-1}$. Поэтому весь процесс можно объяснить сильным поглощением из второго синглетного состояния красителя на растворитель с распадом по системе последнего.

Как было сказано выше, с увеличением вязкости растворителя порог просветления и пропускание кюветы при максимальных плотностях просветляющего импульса возрастают. Из системы кинетических уравнений для схемы уровней красителя, приведенной на рис. 5 для стационарного случая, используя приближение оптически тонкого слоя, можно записать зависимость коэффициента поглощения среды от интенсивности проходящего через нее лазерного потока в следующем виде:

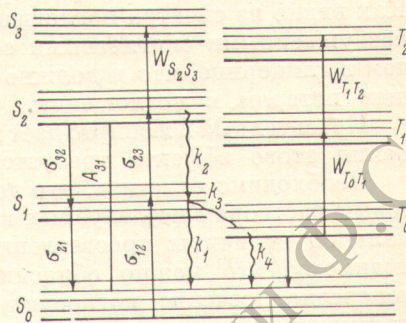


Рис. 5. Схема уровней красителя. Сплошными линиями обозначены излучательные переходы, волнистыми — безызлучательные.

$$K(\nu, I) = K_0(\nu) \frac{1 + G(\nu) I(\nu) + E(\nu) I^2(\nu)}{1 + D(\nu) I(\nu) + C(\nu) I^2(\nu) + B(\nu) I^3(\nu)}, \quad (1)$$

где

$$G(\nu) = \frac{\sigma_{23}(\nu) - \sigma_{31}(\nu)}{d_2}, \quad E(\nu) = \frac{S(\nu) \sigma_{23}(\nu) k_3}{d_2 d_3 d_4},$$

$$D(\nu) = \frac{\sigma_{12}(\nu) k_3}{d_2 d_4} + \frac{\sigma_{13}(\nu)}{d_2} + \frac{\sigma_{21}(\nu)}{d_2} + \frac{\sigma_{32}(\nu)}{d_3}, \quad B(\nu) = \frac{S(\nu) \sigma_{23}(\nu) k_3}{d_2 d_3 d_4},$$

$$C(\nu) = \frac{\sigma_{12}(\nu) \sigma_{23}(\nu) k_3}{d_2 d_3 d_4} + 3 \frac{\sigma_{12}(\nu) \sigma_{23}(\nu)}{d_2 d_3} + \frac{S(\nu) k_2 k_3}{d_2 d_3 d_4},$$

$$d_2 = A_{21} + k_1 + k_3, \quad d_3 = A_{31} + k_2, \quad d_4 = A_{41} + k_4,$$

$S(\nu)$ учитывает двухфотонное поглощение. Величину поперечного сечения двухфотонного поглощения можно оценить по формуле Клейнмана [5]

$$W_{13} = \sigma_{13}(2\nu) I(\nu) = \left[\frac{r^2 c^2 f^2}{n^2 \nu_0^2 \Delta\nu} I(\nu) \right] I(\nu) = S(\nu) I^2(\nu), \quad (2)$$

где r — классический радиус электрона, n — показатель преломления среды, c — скорость света в вакууме, ν_0 — частота возбуждения, $\Delta\nu$ — ширина полосы поглощения вещества. Формула (2) выведена в предположении, что двухфотонные переходы имеют наибольшую вероятность, когда имеется промежуточный уровень, связанный с конечным и начальным состояниями силой осцилятора $f \sim 1$.

Для оценки порога просветления членами в (1), содержащими I^2 и I^3 , можно пренебречь. Тогда условие просветления будет иметь вид

$$\sigma_{12}(\nu) \left(1 + \frac{k_3}{d_4} \right) + \sigma_{32}(\nu) \frac{d_2}{d_3} > \sigma_{23}(\nu). \quad (3)$$

Величины $\sigma_{23}(\nu)$ можно оценить из экспериментальных кривых по формуле (1) вблизи порога просветления. Возможно предположить, что вероятность интерконверсии в триплет увеличивается на порядок в глицерине по сравнению с ацетоном [4]. Тогда для разумных значений d_2, d_3, d_4, k_3 получаем, что у красителя № 3 в глицерине $\sigma_{23}=2.7 \cdot 10^{-15}$ см², а в ацетоне $\sigma_{23}=1.6 \cdot 10^{-16}$ см². При этом пороговое неравенство в случае ацетона сильнее, чем в случае глицерина, что и обуславливает уменьшение порога просветления. Для больших плотностей мощности возбуждения в формуле (1) необходимо учитывать члены с I^2 и I^3 , которые дают увеличение степени просветления этого красителя в глицерине до 100%.

Красителю № 2 соответствуют следующие значения поперечных сечений поглощения: глицерин $\sigma_{23}=2.7 \cdot 10^{-15}$ см² и ацетон $\sigma_{23}=2.0 \cdot 10^{-16}$ см². Как видно из спектра поглощения, в ацетоне энергетический зазор между возбужденными синглетными состояниями примесной молекулы меньше, чем в глицерине, что и должно привести в первом случае к дополнительным потерям в поглощении.

Краситель № 2 в спирте дает картину двойной нелинейности. Для объяснения этого эффекта требуется дальнейшее исследование.

Необходимо отметить, что добавление дистиллированной воды к спиртовым растворам исследуемых красителей приводит к уменьшению максимальной величины просветления, но не влияет на порог эффекта. По-видимому, это можно объяснить тем, что добавки воды увеличивают поперечное сечение поглощения между возбужденными синглетными уровнями.

Литература

- [1] Е. Б. Асланиди, И. Л. Гандельман, Е. А. Тихонов, М. Т. Шпак. УФЖ, 15, 4284, 1970.
- [2] В. Б. Шилов, Б. С. Непорент. Опт. и спектр., 31, 58, 1971.
- [3] M. Andon, K. H. Var-Eli. J. Chem. Phys., 55, 5008, 1971.
- [4] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. Изд. «Наука», Л., 1967.
- [5] D. A. Kleinman. Phys. Rev., 125, 87, 1962.

Поступило в Редакцию 10 мая 1973 г.