

Повторные записи показали хорошую воспроизводимость как функций возбуждения, так и спектров; таким образом, основной вклад в погрешность определения абсолютных сечений дает погрешность, с которой известны сечения возбуждения линий азота, т. е. $35 \div 40\%$.

Литература

- [1] Г. Г. Петраш. Усп. физ. наук, 105, 645, 1971.
- [2] И. С. Александров. Квантовая электроника, 2, 2077, 1975; G. R. Russell, N. M. Nerheim, P. J. Pivrotto. Appl. Phys. Lett., 21, 565, 1972; A. A. Исаев, М. А. Казарян, Г. Г. Петраш. Письма ЖЭТФ, 16, 40, 1972.
- [3] Ю. М. Смирнов, Ю. Д. Шаронов. Опт. и спектр., 30, 1001, 1971.
- [4] В. В. Скубенич. Автореф. канд. дисс., Ужгород, 1968.

Поступило в Редакцию 21 января 1977 г.

УДК 621.373 : 535+539.19.4

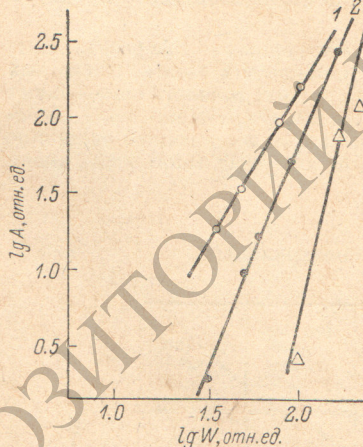
ОБ УЧАСТИИ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ В ПРОЦЕССЕ ЛАЗЕРНОГО РАЗРУШЕНИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

П. А. Воробьев, В. М. Мизин и Н. В. Тимохович

В последние годы все более пристальное внимание исследователей привлекают вопросы химического действия лазерного излучения [1]. В настоящей работе рассматриваются особенности поведения растворов некоторых органических красителей под действием лазерного излучения высокой интенсивности, их отличие от процессов фотодеструкции красителей излучением малой интенсивности, а также от процессов термодеструкции.

Нами исследовались растворы фталоцианиновых красителей, применяющихся для модуляции добротности рубиновых лазеров. Эти красители практически не разрушаются при длительном воздействии дневного света и температуры до $+50^\circ \text{C}$, поэтому можно предполагать, что их разрушение под действием лазерного излучения обусловлено особенностями взаимодействия этого излучения с красителями.

Исследования проводились на производных фталоцианина ванадила, растворимых в алифатических спиртах, поскольку было обнаружено, что обычно применяемые в качестве растворителей для фталоцианиновых красителей ароматические углеводороды разлагаются лазерным излучением, и можно ожидать, что продукты разложения способны изменить характер разрушения красителей. Исследуемые растворы ($c = 0.9 \div 1.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) имели максимум поглощения вблизи длины волны излучения лазера и поэтому могли использоваться для модуляции добротности рубинового лазера. Облучение растворов проводилось в резонаторе модулируемых ими лазеров, поскольку в резонаторе плотность мощности излучения существенно выше (в нашем случае в $2 \div 3$ раза), чем на выходе лазера, и скорость разрушения красителя благодаря этому также выше. Скорость эта тем не менее невелика и даже для максималь-



Зависимость скорости лазерного разрушения красителя от плотности излучения.

1 — краситель 1 в изопропаноловом спирте, 2 — краситель 2 в этиловом спирте, 3 — краситель 1 в этиловом спирте.

ных плотностей мощности излучения измеримая величина изменения оптической плотности растворов достигается за довольно большое число ($n \sim 10^3 \div 10^5$) импульсов излучения лазера. Было установлено, что при $\Delta D/D_0 \leq 0.15$ (D_0 — начальная оптическая плотность раствора, а ΔD — ее изменение) $\Delta D \sim n$, поэтому изменения плотности раствора нормировались на 1 импульс излучения: $A = \Delta D/D_0 k$ (A — изменение оптической плотности за 1 импульс, k — количество импульсов излучения). В работе исследовалась зависимость скорости разрушения красителей от плотности мощности лазерного излучения в диапазоне плотностей выходной мощности $W = 25 \div 200 \text{ МВт/см}^2$. Результаты измерений

приведены на рисунке. Эти результаты показывают, что для всех исследованных растворов зависимость скорости разрушения красителя от плотности излучения имеет вид степенной функции с показателем степени от 3 до 5 в зависимости от строения красителя и состава растворителя. Измерения пропускания раствора красителя в просветленном состоянии позволяют говорить о том, что в пределах погрешности измерений ($\pm 5\%$) остаточные потери в исследуемых растворах не зависят от плотности мощности во всем диапазоне рабочих плотностей. Это означает, что раствор в резонаторе просветлен до насыщения, так что населенность 1-го возбужденного электронного состояния молекулы красителя не зависит от интенсивности излучения, поэтому следует предположить, что в процессе лазерного разрушения красителей существенную роль играет населенность высоковозбужденных состояний молекулы красителя, поскольку только в этом случае можно ожидать степенной зависимости скорости разрушения красителя от плотности излучения.¹ Процесс разрушения красителя в этом случае можно объяснить значительно возросшей реакционной способностью молекул фталоцианина в возбужденных электронных состояниях и взаимодействием этих молекул с растворителем.

Такой механизм подтверждается сильной зависимостью скорости разрушения от строения красителя и растворителя. Кроме того, специальные эксперименты показали отсутствие разрушения красителя при возбуждении его излучением свободной генерации рубинового лазера с плотностью энергии, равной плотности энергии, падающей на раствор в моноимпульсном режиме, а также в неодимовом моноимпульсном лазере. В первом случае основными механизмами разрушения красителя следует считать реакции растворителя или примесей с молекулами красителя, находящимися в первом возбужденном синглетном состоянии или основном триплетном состоянии и термоллиз молекул красителя на нагретых излучением поглощающих примесях типа частиц пыли или сажи, а во втором случае только термоллиз. Оба указанных механизма, таким образом, не играют существенной роли в процессе разрушения красителей под действием излучения рубиновых лазеров. Дополнительное подтверждение отличия лазерного разрушения красителей от всех других процессов разрушения, происходящих при низком уровне облучения, было получено при сравнении воздействия добавки гидрохинона на скорость разрушения красителя при воздействии на растворы лазерного излучения, УФ облучения (ртутной лампой) и высокой температуры. Результаты такого сравнения для раствора красителя 1 в этиловом спирте приведены в таблице 1. Аналогичные результаты получены и для остальных растворов.

Скорость разрушения красителя, отн. ед.	Вид воздействия		
	лазерное излучение	УФ излучение	повышенная температура, $+170^\circ\text{C}$
Без гидрохинона	1.0	1.0	1.0
С добавкой 10^{-3} М/л гидрохинона	≈ 1.3	≤ 0.4	≤ 0.06

Таким образом, в результате работы обнаружены реакции фталоцианиновых красителей, идущие с участием верхних возбужденных электронных состояний молекулы. Такие реакции, как и реакции, идущие с участием высоковозбужденных колебательных состояний [3], дают возможность получить продукты взаимодействия соединений, в нормальных условиях практически не взаимодействующих или взаимодействующих с гораздо меньшей скоростью.

Авторы благодарны Е. А. Лукьянцу, О. Л. Калия и В. С. Нечитайло за полезные обсуждения.

Литература

- [1] В. Л. Тальрозе, П. П. Барашев. Ж. Всесоюз. хим. общ. им. Менделеева, 18, 15, 1973.
- [2] Г. И. Асеев, М. П. Кац, В. К. Никольский, Б. А. Медведев, Т. Г. Силкина. Опт. и спектр., 38, 959, 1975.
- [3] Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин. Письма ЖЭТФ, 20, 597, 1974.

Поступило в Редакцию 31 января 1977 г.

¹ Следует заметить, что показатель степени в данном случае не обязательно определяет уровень молекулы, при возбуждении на который происходит реакция, так как от плотности мощности излучения может зависеть спектр поглощения молекулы в возбужденном состоянии (например, из-за эффекта Штарка) [2].