

УДК 535:530.182

В.А. СВЕТЛИЧНЫЙ, Т.Н. КОПЫЛОВА, Г.В. МАЙЕР, И.Н. ЛАПИН

НАВЕДЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ПРИ МОЩНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ¹

В работе представлены результаты исследования наведенного поглощения ряда органических соединений методом импульсного флеш-фотолиза. Экспериментальные исследования выполнены на оригинальной установке импульсного флеш-фотолиза с возбуждающим импульсом излучения ХеС1-лазера наносекундной длительности и зондированием широкополосной лазерно-индуцированной флуоресценцией смеси органических флуорофоров «белый свет» в диапазоне 330–750 нм, возбуждаемой тем же источником. Установка позволяет регистрировать короткоживущее (синглет-синглетное) и долгоживущее (триплет-триплетное) поглощение. Приведены спектры наведенного поглощения изученных ранее молекул *para*-терфенила, нафталина и 1-фенил-2(2-нафтил)-этилена; спектры наведенного поглощения и его природа хорошо согласуются с литературными экспериментальными и расчетными данными. Впервые проведены экспериментальные исследования наведенного поглощения ЛОС1 (S_1-S_n – 580 нм и T_1-T_n – 500 нм) и феналемина 512 (S_1-S_n – 395 нм). Показано, что экспериментально наблюдаемое наведенное поглощение феналемина 512 и ПК 789 является S_1-S_n -поглощением, что хорошо согласуется с результатами квантово-химических расчетов.

Введение

Использование сложных органических молекул в качестве активных сред перестраиваемых лазеров и лимитеров лазерного излучения требует исследования совокупности фото процессов, протекающих в них, и в частности исследования наведенного поглощения из возбужденных состояний (синглетных и триплетных).

Известны методы экспериментального исследования триплет-триплетного поглощения органических молекул [1–4]. В качестве источника возбуждения в них используются либо лампы, либо лазеры, при этом энергия возбуждающего импульса должна быть достаточно высокой ($E_{\text{имп}} \geq 1$ Дж), а необходимые условия, накладываемые на длительность возбуждающего импульса $\tau_{\text{имп}}$, определяются соотношением

$$\tau_{\text{имп}} \geq 1/P_{32}, \quad (1)$$

где P_{32} – вероятность интерсистемной конверсии. Задний фронт возбуждающего импульса должен быть крутым (~50 нс), поскольку он определяет временное разрешение метода. Кроме того, возбуждающее излучение должно быть монохроматичным, поскольку необходимо исключить процессы обратимой или необратимой фотодеструкции молекул. Вышеуказанные параметры источника возбуждения обеспечивают эффективное заселение T_1 -уровня молекул даже при малом квантовом выходе частиц в триплетное состояние.

Возбуждающее излучение с указанными параметрами посылается на кювету с раствором и далее исследуется изменение пропускания раствора органического соединения после прекращения импульса возбуждения. Параллельный пучок анализирующего излучения (лазерная искра в ксеноне или лампа) попадает на регистрирующий фотоприемник, расположенный на значительном расстоянии от исследуемого раствора (вследствие этого уменьшается доля света флуоресценции, неизбежно попадающей на фотоэлемент). Искомая оптическая плотность наведенного поглощения регистрируется на длине волны λ в диапазоне 400–800 нм, отсчет берется в момент времени t от 0 до 800 нс после прохождения импульса возбуждения.

Экспериментальная часть

В работе при исследовании наведенного поглощения молекул используется модернизированная установка лазерного флеш-фотолиза [5] (рис. 1). Возбуждение исследуемого раствора органического соединения осуществляется сфокусированным при помощи цилиндрических линз излу-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 02-02-39013-ГФЕН, 04-02-16515) и Министерства образования и науки РФ (проект 15459).

нием импульсного ХеСl-лазера ($\lambda_{ген} = 308$ нм, $\tau_{1/2} = 15$ нс, $E_{имп} = 40$ мДж) с плотностью мощности ~ 20 МВт/см², достаточной для заселения возбужденных состояний молекул и определяемой интенсивностью насыщения возбужденного состояния молекулы:

$$I_{нас} = h\nu/\tau_1\sigma_0, \quad (2)$$

где τ_1 – время жизни молекулы в возбужденном состоянии; σ_0 – сечение поглощения молекулы из основного состояния на длине волны возбуждающего импульса.

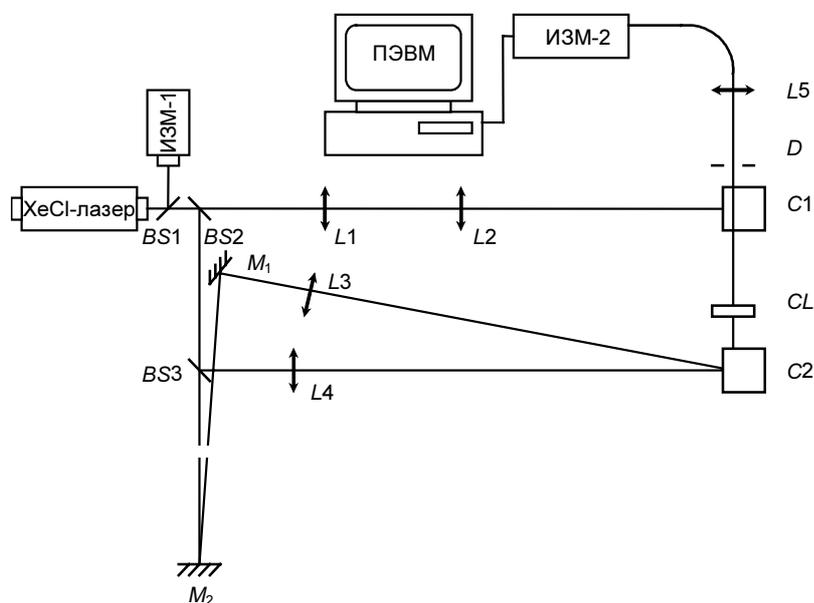


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования спектров наведенного поглощения в органических молекулах: $L1, L2$ – цилиндрические линзы; $L3-L5$ – сферические линзы; CL – коллиматор; M_1, M_2 – зеркала; $BS1-BS3$ – светоделительные пластины; D – диафрагма; $C1$ и $C2$ – кюветы с исследуемым и зондирующим растворами соответственно; ИЗМ-1 – микрокалориметр КТП-2; ИЗМ-2 – лазерный спектрометр «Ангстрем» с оптоволоконным вводом

В качестве зондирующего излучения используется широкополосная флуоресценция смеси органических флуорофоров, дающая «белый свет» (диапазон 330–750 нм). Возбуждение флуоресценции смеси органических флуорофоров осуществляется тем же ХеСl-лазером, поэтому синхронизации возбуждающего и зондирующего пучков не требовалось. Оптическая линия задержки (1–38) образована зеркалами M_1 и M_2 и позволяет разделять короткоживущее ($S_1 \rightarrow S_n$) и долгоживущее ($T_1 \rightarrow T_m$) наведенное поглощение. Плотность энергии импульса зондирующего излучения не превышала 1 мкДж/см².

Регистрация спектров наведенного поглощения осуществляется при помощи спектрометра «Ангстрем» с оптоволоконным вводом

излучения (г. Новосибирск), позволяющего регистрировать спектры излучения в диапазоне 300–900 нм за один импульс. Поглощение, возникшее в среде в результате мощного возбуждения излучением ХеСl-лазера (наведенное поглощение), оценивалось по формуле

$$D(\lambda) = \lg(I_{невозб}(\lambda)/I_{возб}(\lambda)), \quad (3)$$

где $I_{невозб}(\lambda)$ и $I_{возб}(\lambda)$ – интенсивность зондирующего излучения с длиной волны λ , прошедшего через невозбужденный и возбужденный раствор органического соединения.

В качестве объектов (рис. 2) исследования выбраны прежде всего тестовые

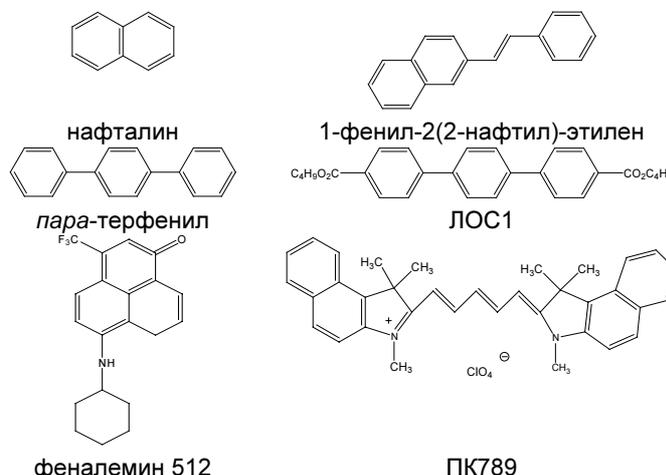


Рис. 2. Структурные формулы исследованных молекул

объекты, для которых известны литературные данные о спектрах наведенного поглощения в канале триплетных (*para*-терфенил и нафталин) и синглетных состояний (1-фенил-2(2-нафтил)-этилен [6]). Кроме того, исследованы молекулы, для которых максимумы полос поглощения их возбужденных состояний получены в результате квантово-химического исследования [7] (цианиновый краситель (ПК789) и феналемин 512).

Результаты и их обсуждение

Остановимся прежде всего на интерпретации спектров наведенного поглощения тестовых объектов.

Para-терфенил. В спектре наведенного поглощения *para*-терфенила (рис. 3) присутствуют две полосы поглощения с максимумами 440 и 550 нм. После задержки зондирующего импульса на 38 нс коротковолновая полоса поглощения не изменяется, в то время как длинноволновая полоса

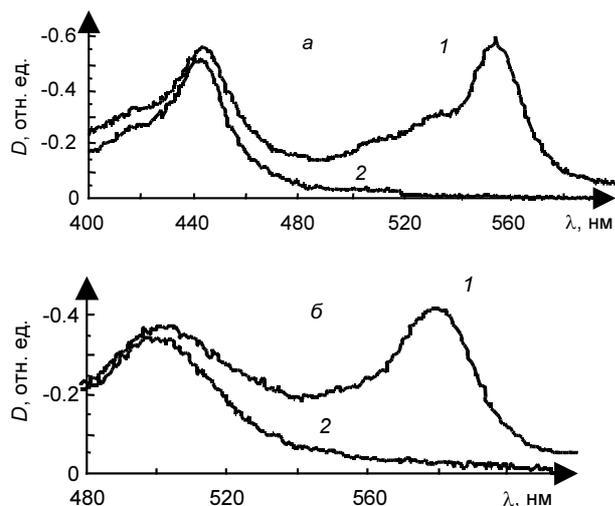


Рис. 3. Спектры «наведенного» поглощения *para*-терфенила (а) и замещенного *para*-терфенила ЛОС-1 (б) в этаноле, $C = 2 \cdot 10^{-5}$ М: кр. 1 – без задержки; кр. 2 – с задержкой

наведенного поглощения нафталина в этаноле ($C = 10^{-5}$ М). Спектр имеет структуру с максимумами 420, 400 и 380 нм. После задержки спектр еще более разрешается, наблюдаемые максимумы полос поглощения совпадают с максимумами полос $T-T$ -поглощения, полученными другими авторами [10].

Таким образом, предлагаемый метод может быть использован для исследования спектров наведенного долгоживущего поглощения, например триплет-триплетного. Этот факт не представляется неожиданным, так как, по сути, в основу положен метод лазерного флеш-фотолиза, эффективно использующийся именно для этой цели.

С целью более детального выяснения возможности использования данной установки для исследования короткоживущего наведенного поглощения исследовано синглет-синглетное поглощение фенил-нафтил-этилена. В работе [6] исследовано синглет-синглетное поглощение 1-фенил-2(2-нафтил)-этилена с использованием пикосекундного лазерного флеш-фотолиза. Установлено, что 1-фенил-2(2-нафтил)-этилен может существовать в виде двух конформеров, спектрально-люминесцентные свойства которых различаются по спектрам поглощения, флуоресценции, времени жизни возбужденного состояния (время жизни короткоживущего конформера $\tau_1 = 2-5$ нс, долгоживущего – 27,6–30 нс). В спектре наведенного поглощения, полученном на ус-

полностью исчезает. Это говорит о том, что поглощение в диапазоне 400–470 нм является долгоживущим триплет-триплетным поглощением, что подтверждается исследованиями других авторов. Так, в [8] приведены данные о T_1-T_n -поглощении *para*-терфенила, полученные различными методами. В частности, в [9] методом флеш-фотолиза получено T_1-T_n -поглощение *para*-терфенила с максимумом 459 нм.

Наведенное поглощение *para*-терфенила, лежащее в области 500–600 нм, является короткоживущим и скорее всего относится к синглет-синглетному поглощению.

Для замещенного *para*-терфенила ЛОС1 наблюдается подобная картина, только соответствующие полосы наведенного поглощения сдвинуты в длинноволновую сторону на 60 нм. Долгоживущее поглощение ЛОС1 лежит в диапазоне 480–540 нм, а короткоживущее – в диапазоне 560–620 нм.

Нафталин. На рис. 4 приведен спектр на-

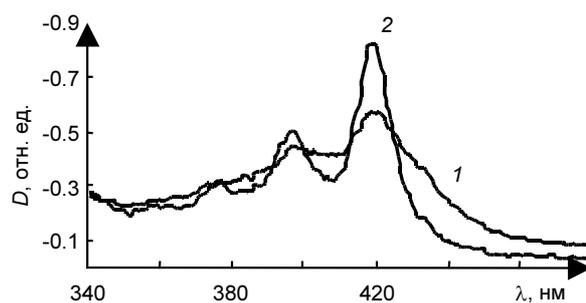


Рис. 4. Спектр «наведенного» поглощения нафталина в этаноле: кр. 1 – без задержки; кр. 2 – с задержкой

тановке пикосекундного флеш-фотолиза, присутствует две полосы с максимумами 500 и 770 нм (условия эксперимента были таковы, что возбуждался преимущественно короткоживущий конформер). Экспериментально наблюдаемые полосы S_1 – S_n -поглощения коррелируют с максимумами интенсивных полос S_1 – S_n -поглощения, полученными расчетным путем с использованием метода ЧПДП со спектроскопической параметризацией [11].

Фенил-нафтил-этилен. Вследствие достаточно сложной пикосекундной техники регистрации S_1 – S_n -поглощения экспериментальных данных по спектрам синглет-синглетного поглощения молекул мало. Нами проведено исследование наведенного S_1 – S_n -поглощения для молекулы 1-фенил-2(2-нафтил)-этилена, исследованного в [6] с использованием пикосекундного флеш-фотолиза.

На рис. 5 приведены спектры наведенного поглощения 1-фенил-2(2-нафтил)-этилена, полученные нами. Максимумы полос поглощения совпадают с максимумами полос синглет-синглетного поглощения, наблюдаемыми методом пикосекундного флеш-фотолиза [6]. Видно, что, вероятнее всего, природа спектра наведенного поглощения связана с короткоживущими состояниями, поскольку после задержки возбуждающего импульса интенсивность наблюдаемых полос наведенного поглощения уменьшается. Тот факт, что коротковолновая полоса наведенного поглощения не исчезает полностью, говорит о возможности присутствия в растворе долгоживущих конформеров ($\tau = 30$ нс) наряду с короткоживущими ($\tau = 2$ – 3 нс) – длинноволновая полоса, как и показано в [6].

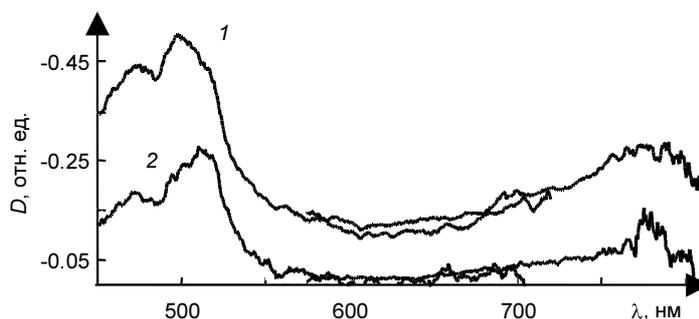


Рис. 5. Спектры наведенного поглощения 1-фенил-2(2-нафтил)-этилена: кр. 1 – без задержки; кр. 2 – с задержкой

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что с использованием предложенного метода

возможна регистрация спектров короткоживущего наведенного поглощения, в частности синглет-синглетного.

Однако интерпретация природы короткоживущего наведенного поглощения каждый раз требует доказательства, поскольку зондирующий импульс имеет наносекундную длительность. Представляется полезным использовать для этой цели данные квантово-химических исследований, результаты которых хорошо коррелируют с экспериментальными данными [6].

Нами проведено комплексное исследование наведенного поглощения двух органических молекул различных классов: цианинового красителя – **ПК789** и производного феналенона – **феналемина 512**.

На рис. 6 приведены спектры наведенного поглощения исследованных нами молекул.

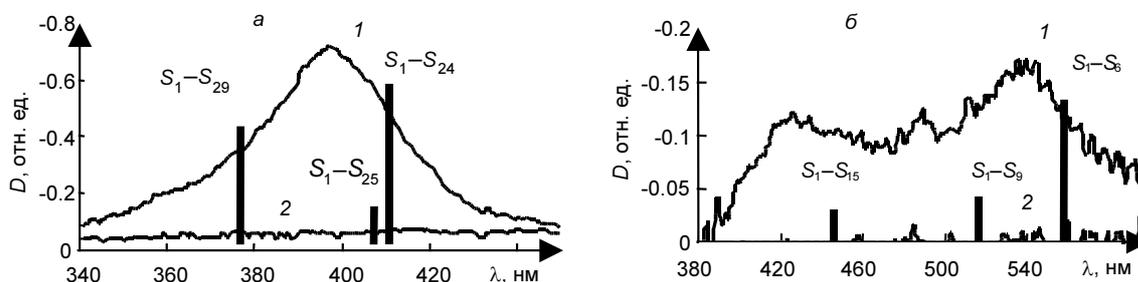


Рис. 6. Спектры наведенного поглощения феналемина 512 (а) и ПК789 (б): кр. 1 – без задержки; кр. 2 – с задержкой. Вертикальными линиями отмечены расчетные максимумы полос поглощения

Видно, что полоса наведенного поглощения феналемина 512, экспериментально наблюдаемая в области 395 нм, является короткоживущим поглощением (после задержки полоса поглощения исчезает полностью). Данные квантово-химического исследования показали, что она сформирована тремя переходами в канале синглетных состояний ($S_1 \rightarrow S_{24}$ (411 нм, $f = 0,13$), $S_1 \rightarrow S_{25}$ (410 нм, $f = 0,02$), $S_1 \rightarrow S_{29}$ (377 нм, $f = 0,1$)).

Аналогичная картина наблюдается для ПК789 (рис. 6, б). Данный краситель имеет широкий спектр короткоживущего наведенного поглощения в диапазоне 380–580 нм. Один из максимумов лежит в области 540 нм, что хорошо объясняет его нелинейные оптические свойства при возбуждении излучением второй гармоники Nd-YAG-лазера [7]. Расчетные максимумы полос синглет-синглетного поглощения ПК789 хорошо коррелируют с экспериментальными результатами.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что предложенная модернизированная методика наносекундного лазерного флеш-фотолиза позволяет наряду с долгоживущим наведенным поглощением (в частности, триплет-триплетным) регистрировать спектры короткоживущего наведенного поглощения (например, S_1-S_n).

Исследовано наведенное поглощение органических молекул различного строения (паратерфенил и его замещенный (ЛОС1), нафталин, 1-фенил-2(2-нафтил)-этилен, цианиновый краситель ПК 789, феналемин 512). Обсуждена его природа:

- Показано, что в спектре наведенного поглощения паратерфенила и его замещенного (ЛОС1) наряду с T_1-T_n -поглощением (максимумы полос 440 и 500 нм соответственно) наблюдается короткоживущее наведенное поглощение в канале синглетных состояний с максимумом 550 и 580 нм.
- Зарегистрировано наведенное T_1-T_n -поглощение нафталина в этаноле при комнатной температуре (максимумы полос 380, 400, 420 нм), что хорошо согласуется с литературными данными [10].
- Показано, что спектр наведенного поглощения 1-фенил-2(2-нафтил)-этилена в этаноле хорошо согласуется со спектром наведенного синглет-синглетного поглощения, снятым методом пикосекундного флеш-фотолиза [6].
- Показано, что экспериментально наблюдаемое короткоживущее наведенное поглощение ПК789 и феналемина 512 относится к синглет-синглетному поглощению этих молекул.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Светличной за исследование спектрально-люминесцентных свойств представленных в работе органических соединений и Р.М. Гадирову за предоставленные данные квантово-химического расчета синглет-синглетного наведенного поглощения феналемина 512.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асимов М.М., Гавриленко В.Н., Рубинов А.Н. // Журн. прикл. спектр. – 1982. – Т. 36. – Вып. 4. – С. 583–587.
2. Аристов А.В., Шевандин В.С. // Опт. и спектр. – 1977. – Т. 43. – Вып. 2. – С. 228–232.
3. Асимов М.М., Гавриленко В.Н., Рубинов А.Н. // Журн. прикл. спектр. – 1981. – Т. 35. – Вып. 5. – С. 791–795.
4. Аристов А.В., Маслюков Ю.С. // Опт. и спектр. – 1977. – Т. 43. – Вып. 2. – С. 228–232.
5. Болотько Л.М., Грузинский В.В., Данилова В.И., Копылова Т.Н. // Опт. и спектр. – 1982. – Т. 52. – Вып. 4 – С. 635–638.
6. Базыль О.К., Майер Г.В., Крысанов С.А., Алфимов М.В. // ДАН СССР. – 1986. – Т. 289. – № 2. – С. 386–389.
7. Копылова Т.Н., Светличный В.А., Майер Г.В. и др. // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – № 11. – С. 967–974.
8. Carmichael I., Hug G.L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1986. – V. 15. – No. 1. – P. 1–250.
9. Глаголев В.Л., Помазан Ю.В., Шамшев В.Н. // Опт. и спектр. – 1981. – Т. 50. – Вып. 2. – С. 165–170.
10. Vebehaar D. // Chem. Phys. – 1974. – V. 3. – P. 205–216.
11. Артюхов В.Я., Галеева А.И. // Изв. вузов. Физика. – 1986. – № 11. – С. 96–100.

Сибирский физико-технический институт
им. В.Д. Кузнецова при Томском госуниверситете
E-mail: svet@elefot.tsu.ru

Поступила в редакцию 06.06.05.