

**ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ПИКОСЕКУНДНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
ВЫСОКИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ
МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРЕ**

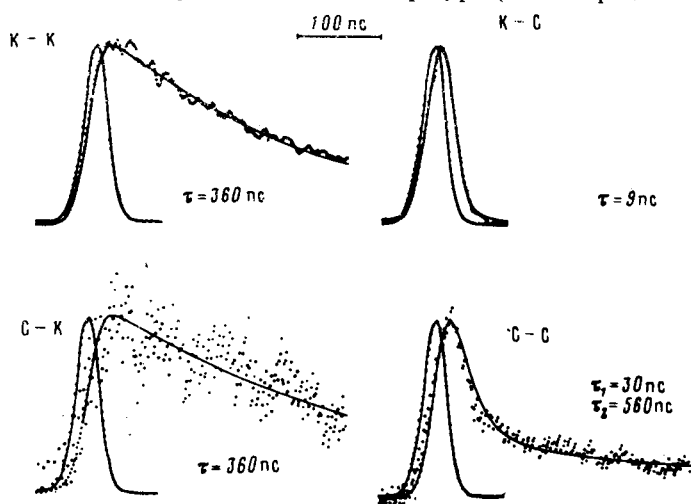
А.М.Фрейберг, К.Э.Тимпманн

Прямо измерены пикосекундные времена затухания флуоресценции со второго возбужденного электронного состояния молекул некоторых полиметиновых красителей в растворе и обнаружена их зависимость от условий возбуждения.

Детальное изучение процессов и каналов релаксации энергии на молекулярном уровне, в том числе в электронных состояниях, лежащих выше первого возбужденного синглетного,

представляет интерес для многих научных и прикладных направлений в области физики, химии и биологии. Однако несмотря на многочисленные попытки до сих пор уверенных прямых данных о временах релаксации высоких синглетных электронных состояний многоатомных молекул в конденсированной среде, за исключением, может быть, только молекул типа азулена, не удалось получить (см., например, ¹) и приходилось довольствоваться оценками по порядку величины, полученными из косвенных данных. Это объясняется, прежде всего, высокой эффективностью безызлучательного размена энергии высоковозбужденных уровней и как следствие труднодоступным для экспериментального исследования низким квантовым выходом и (суб) пикосекундным временем затухания свечения их.

В настоящей работе впервые прямо измерены времена затухания флуоресценции пикосекундной длительности со второго возбужденного синглетного состояния сложных молекул в растворе. Объектами исследования служили растворы в этаноле (марки „ос. ч.“) некоторых важных для лазерной техники и фотохимии полиметиновых красителей (DCI, DDI, ПК-682, ПК-750, DOTCI) ¹) при комнатной температуре (концентрация $\sim 10^{-4}$ моль/л).



Кривые затухания флуоресценции красителя ПК-682 при возбуждении на длинах волны $\lambda_K = 690$ нм и $\lambda_C = 345$ нм. Указаны измеренная регистрирующей системой форма возбуждающего импульса, масштаб времени и условия возбуждения и регистрации. Непрерывная кривая представляет одно- или двухэкспоненциальную аппроксимацию экспериментальной по методу наименьших квадратов

Объекты в кюветах возбуждались фокусированными импульсами длительностью 3 пс квазинепрерывного (частота следования импульсов 82 МГц) синхронно накачиваемого лазера на красителе оксазин 1 фирмы „Спектра Физикс“. Использовались два метода возбуждения: (1) основной гармоникой в полосу $S_0 \rightarrow S_1$ поглощения красителей в области $\lambda_K = 680 - 750$ нм — далее именуемое как красное (К) возбуждение; (2) второй гармоникой при $\lambda_C = \lambda_K / 2$ в вышележащую более слабо выраженную полосу поглощения $S_0 \rightarrow S_2$ — синее (С) возбуждение. Средняя плотность мощности возбуждения на объекте $\lesssim 10$ кВт/см² для основной гармоники и ~ 10 Вт/см² для второй гармоники. Спонтанное излучение объекта при 90° ной схеме возбуждения и наблюдения регистрировалось по методу „на отражение“ времяанализирующим электронно-оптическим преобразователем (ЭОП) УМИ-93 М или ПВ-001А/ПМК-1, развертка которого работала синхронно с возбуждающими импульсами. Нужные спектральные области регистрации выделялись фильтрами. Для предотвращения искажения кривых затухания процессами вращательной диффузии перед щелью ЭОП устанавливался поляризатор под углом 54,7° к поляризации возбуждающего импульса ². Более подробно об экспериментальной технике см. в ³.

Спектр излучения красителей при обоих типах возбуждения сдвинут в стоксовую сторону и состоит в основном из двух относительно широких полос в синей и красной областях спектра ²).

¹) Ради краткости употребляются общепринятые в литературе по лазерным красителям сокращения, например, 1,1-диэтил-4,4-карбоцианин йодид (криптоцианин) — DCI.

²) Возбуждение в состоянии S_2 при облучении красным светом осуществляется двумя фотонами через промежуточное состояние S_1

		DCI	DDI	ПК 682	ПК 745	DOTCI		
К	К	70	11	360	720	~ 1600		
	С	8	3	9	8	4		
С	К	не наблюдалось	не наблюдалось	360	1120	60	1	
	С	110 ~ 2800	0,3	90 350	3 560	30 2	~1800	≤ 3 270

Примечание. Погрешность для данного первого ряда $\pm 10\%$, второго — $\pm 30\%$, остальных — $\pm 15\%$.

Следует однако отметить, что детали соответствующих спектров при отличном возбуждении не совсем совпадают. Особенно это относится к растворам DCI и DDI, для которых в соответствии с данными ⁴ красного свечения при синем возбуждении регистрировать не удалось. Все измеренные на уровне $1/e$ интенсивности времена затухания τ в пс собраны в таблицу. Ради полноты картины измерялось затухание свечения как в синей, так и в красной (из состояния S_1) областях. В первых двух столбцах таблицы условными знаками К и С указаны соответственно тип возбуждения и области регистрации свечения. В случае двухэкспоненциального закона затухания приведены два значения τ и отношение начальных амплитуд короткой и длинной компонент.

Несмотря на некоторые индивидуальные особенности, экспериментальные результаты обнаруживают несколько характерных закономерностей: (1) при красном возбуждении τ синей флуоресценции короче 10 пс и существенно короче τ красной флуоресценции; (2) при синем возбуждении почти все кривые затухания флуоресценции двухкомпоненты, причем τ компонентов не совпадают с τ свечения при красном возбуждении; (3) в соответствии с данными ^{5,6} τ состояния S_1 в основном увеличивается с удлинением полиметиновой цепочки молекулы. Первые две закономерности хорошо иллюстрируются приведенным рисунком.

Обнаруженное поведение τ совместно с данными проведенных параллельно чисто спектроскопических исследований (о них будет сообщено отдельно) и выясненными ранее свойствами полиметиновых красителей (см., например, ⁷) позволяют с достаточной уверенностью заключить, что природа состояний, в которые изучаемые системы попадают вследствие красного и синего возбуждения, существенно различна. Это может быть результатом неоднородности состава системы (существование в растворе нескольких форм или осколков красителя с близкими спектрами) и (или) перестройки молекулы при фотопереходе, следствием чего является нетривиальная форма потенциальных гиперповерхностей актуальных состояний. Хотя однозначной интерпретации на данном этапе исследований дать невозможно, есть основание предположить, что благодаря низкой чувствительности метода двухступенчатого возбуждения к малым примесям наблюдаемое короткоживущее синее свечение при красном возбуждении является флуоресценцией красителей из состояния S_2 в основном. Относительно механизма релаксации энергии электронного возбуждения в молекулах красителей с короткой полиметиновой цепочкой известно, что для S_1 состояния она происходит, в основном минуя триплетное состояние ⁵. Пренебрежение ролью интерконверсионных переходов в случае состояния S_2 (и более высоких синглетных состояний), по-видимому, уже не оправдывается, хотя более твердое заключение можно будет сделать имея данные с положений триплетных уровней в данной молекуле.

Обращает на себя внимание, что времена конверсии высоколежащих состояний достаточно коротки по сравнению с ожидаемыми временами колебательной релаксации. В связи с этим можно думать, что в некоторых случаях почти все наблюдаемое вторичное свечение является горячей люминесценцией ⁸.

Таким образом, показано, что на современном техническом уровне вполне успешно исследуются кинетические характеристики высоковозбужденных электронных состояний молекул в пикосекундном диапазоне времен. На конкретном примере молекул некоторых полиметиновых красителей определены характерные времена и кривые затухания S_2 состояния.

В заключение авторы благодарят К.К.Ребане за интерес и полезное обсуждение результатов работы, Ю.К.Метс, С.Ф.Савихина за участие в экспериментах и М.В.Мелищук за любезное предоставление красителей ПК-682 и ПК-745.

Литература

1. Felder T.C., Choi K.-J., Topp M.R. *Chemical Physics*, 1982, **64**, 175.
2. Tao T. *Biopolymers*, 1969, **8**, 609.
3. Аниялг А.О., Саари П.М., Тамм Т.Б., Тимпманн К.Э., Фрейберг А.М. *Квантовая электроника*, 1982, **9**, 2449.
4. König R., Leupold D., Voigt B., Dähne S. *J. Luminescence*, 1974, **9**, 113.
5. Tredwell C.J., Keary C.M. *Chemical Physics*, 1979, **43**, 307.
6. Каарли Р., Ребане А. *Изв. АН ЭССР, Физ. Матем.*, 1981, **30**, 287.
7. Пржонская О.В., Тихонов Е.А. *Изв. АН СССР сер. физ.*, 1975, **39**, 2275.
8. Rebane K., Saari P. *J. Luminescence*, 1978, **16**, 223.