

02; 11

© 1992

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ  
ФОТОРАСПАДА МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ,  
АДСОРБИРОВАННЫХ В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

В.Н. Б е г е р

Фотостойкость лазерных красителей является одной из важнейших их характеристик и определяет перспективность активных сред перестраиваемых лазеров на основе таких красителей. Это стимулирует исследования физических механизмов и количественных параметров процессов фотораспада сложных молекул как в гомогенных средах [1, 2], так и в гетерогенных системах, в том числе и в адсорбированном состоянии [3-5]. Необходимость развития исследований фотостойкости лазерных молекул в адсорбированном состоянии весьма высока в связи с созданием перестраиваемых твердотельных лазеров на основе мелкопористых силикатных стекол, активированных молекулами красителей [6-8].

В настоящей работе выполнены исследования эффективности фотораспада молекул красителя оксазин 17, адсорбированных в мелкопористом стекле, и обнаружено существование сильной концентрационной зависимости квантового выхода необратимого фотообесцвечивания  $q(N)$  таких композиций. Краситель вводился в пористое стекло из растворов в изопропиловом спирте с последующим удалением растворителя выпариванием. Эксперименты проводились с использованием излучения гелий-неонового лазера ( $\lambda = 632.8$  нм), диафрагмированного с целью выделения центральной части пучка с однородным распределением интенсивности излучения. Длина волны максимума спектра поглощения исследованных композиций  $\sim 580$  нм, поглощение света с  $\lambda = 632.8$  нм — около 40 % поглощения в максимуме. Непосредственно измеряемой в эксперименте величиной являлась оптическая плотность образцов на длине волны воздействующего излучения  $D$ , уменьшающаяся со временем по мере „выгорания“ красителя в пористом стекле. Величина квантового выхода фотораспада  $q$ , вообще говоря, требует для своего определения сопоставления экспериментальных кривых  $D(t)$  с расчетными зависимостями, построенными на основе решения кинетических уравнений, содержащих  $q$  в качестве параметра. Однако решение таких уравнений, весьма простое в случае, когда  $q = const$  [5], значительно усложняется в случае наличия концентрационной зависимости  $q(N)$ . Учитывая предварительный характер полученных результатов, количественная оценка величин  $q$  в настоящей работе производилась более

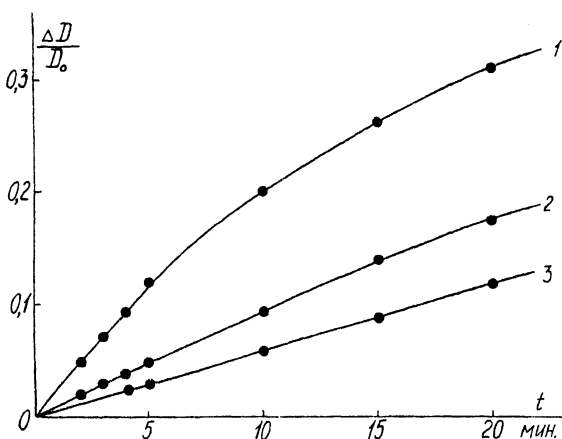


Рис. 1. Динамика относительного изменения  $\Delta D/D_0$  оптической плотности  $D(t)$  образцов пористого стекла, активированных молекулами оксазина 17, под действием лазерного излучения ( $\lambda \sim 632.8$  нм;  $\rho \sim 0.1$  Вт/см<sup>2</sup>). Толщина образцов  $\sim 1$  мм, исходная оптическая плотность  $D_0$ : 0.49 (1); 0.26 (2); 0.19 (3). (Для определения величин  $\varphi$  приведенные значения  $D_0$  и  $D(t)$  должны быть уменьшены на  $\sim 0.04$  - величину оптической плотности тех же образцов пористого стекла без красителя)

простым способом. Оказалось, что начальные участки зависимостей  $D(t)$  удается хорошо аппроксимировать прямыми  $D(t) = D_0 [1 - K(N)t]$ , где  $D_0$  - начальная оптическая плотность образцов. На рис. 1 экспериментальные результаты приведены в более удобном виде зависимостей  $\Delta D/D_0 = [D_0 - D(t)]/D_0$ . Это позволило определять величины  $\varphi$  по наклону полученных

прямых, поскольку в первом приближении  $K(N) = \varphi(N) \frac{\rho \epsilon}{\epsilon} \frac{1 - e^{-D_0}}{D_0}$ ,

где  $\epsilon$  - сечение поглощения света адсорбированной молекулой красителя на длине волны зондирующего света,  $\epsilon$  - энергия кванта света,  $\rho$  - плотность мощности излучения. Использование образцов с различной начальной концентрацией красителя  $N_0$  (и измерения в пределах  $\Delta D \ll D$ ) позволило построить зависимость  $\varphi(N)$ , приведенную на рис. 2.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии сильной зависимости квантового выхода фотообесцвечивания адсорбированных молекул от их концентрации, причем в области концентраций, используемых в активных элементах лазеров на основе таких красителей. Существование обнаруженной зависимости представляется связанным с процессами безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в условиях неоднородной совокупности молекул. Действительно, ранее было показано [9, 10], что адсор-

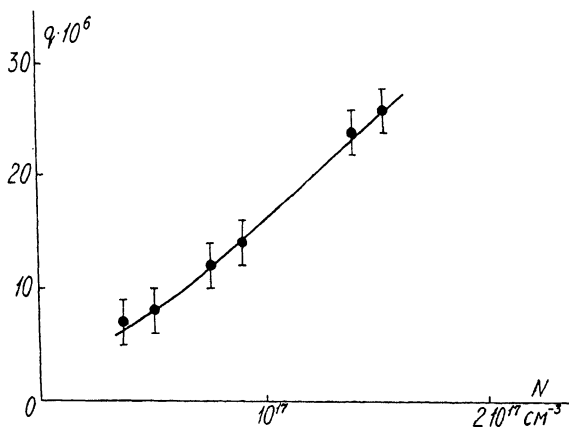


Рис. 2. Концентрационная зависимость квантового выхода фотораспада молекул оксазина 17, адсорбированных в пористом стекле.

бирванные в пористом стекле молекулы красителей характеризуются неоднородно уширенными электронными спектрами поглощения и флуоресценции со значительными вариациями частот чисто электронного перехода молекул адсорбата. Вполне вероятно, что неоднородность поверхности пор адсорбента может служить также источником разброса значений квантового выхода фотораспада адсорбированных на этой поверхности молекул. Очевидно, что в таких условиях безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения будет способствовать направленной миграции энергии на молекулы, обладающие более высокой эффективностью фотораспада. Кроме того, не исключено, что индуктивно-резонансные взаимодействия, обуславливающие перенос энергии электронного возбуждения между молекулами красителей, могут влиять на эффективность фотораспада и непосредственно, изменяя внутримолекулярные параметры, ответственные за стабильность молекулы при ее электронном возбуждении. Проявление обнаруженной зависимости  $q(N)$  при сравнительно низких концентрациях молекул красителей обусловлено теми же причинами, что и аномалии в концентрационном поведении флуоресцентных характеристик адсорбированных молекул – фрактальным характером их пространственного распределения в адсорбенте [11].

Заметим, что обнаруженная концентрационная зависимость эффективности фотораспада связана со взаимодействием молекул красителя между собой и поэтому зависит от локальной концентрации вблизи каждой молекулы, испытывающей акт фотораспада. В то же время при фрактальном распределении молекул их локальная концентрация испытывает значительные вариации и может значительно отличаться от средней концентрации. В результате, в процессе фотораспада адсорбированных молекул, составляющих фрак-

тальный ансамбль, должно неизбежно происходить не только уменьшение средней концентрации молекул, но и изменение величины фрактальной размерности  $\gamma$  (из-за более эффективного „выгорания“ молекул, образующих области с более высокой локальной концентрацией). В итоге распределение „сохранившихся“ молекул должно приближаться к более равномерному, а величина фрактальной размерности — к тривиальному значению  $\gamma \rightarrow 3$ . Таким образом, можно ожидать, что квантовый выход фотораспада  $\varphi$  будет неоднозначной функцией концентрации молекул  $N$  и будет зависеть также от „предыстории“ образца, то есть,  $\varphi = \varphi(N, \gamma)$ , причем,  $N = N(N_0, P, t)$ ,  $\gamma = \gamma(\gamma_0, P, t)$ . Поэтому полученную в настоящей работе зависимость  $\varphi(N)$  следует рассматривать как зависимость  $\varphi(N_0)$ , отражающую характеристики образцов, не подвергавшихся облучению. С другой стороны, сказанное позволяет надеяться на получение композиций с заданной концентрацией адсорбированных молекул и обладающих повышенной фотостойкостью — путем приготовления образцов более высокой концентрации, чем заданная, и искусственного их фотостарения („выжигания“ избыточного красителя до заданного уровня). Однако это предположение требует дополнительной экспериментальной проверки.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Безродный В.И., Пржонская О.В., Тихонов Е.А., Бондар М.В. // Квант. электрон. 1982. Т. 9. В. 12. С. 2455–2458.
- [2] Бондар М.В., Пржонская О.В., Резниченко А.В., Тихонов Е.А. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. В. 6. С. 1351–1355.
- [3] Альтшулер Г.Б., Дульнева Е.Г., Мешковский И.К., Крылов К.И. // Журн. прикл. спектр. 1982. Т. 36. В. 4. С. 592–599.
- [4] Земский В.И., Мешковский И.К. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. В. 17. С. 1029–1031.
- [5] Боярский К.К., Воробьев А.Ю., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. В. 4. С. 909–912.
- [6] Дульнев Г.Н., Земский В.И., Крынецкий Б.Б., Мешковский И.К., Прохоров А.М., Стельмах О.М. // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. В. 17. С. 1041–1043.
- [7] Альтшулер Г.Б., Дульнева Е.Г., Крылов К.И., Мешковский И.К., Урбанович В.С. // Квант. электрон. 1983. Т. 10. В. 6. С. 1222–1227.

- [8] Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 6. С. 331-335.
- [9] Бегер В.Н., Земский В.И., Стуклов И.Г. Тез. докл. XX Всесоюзн. съезда по спектроскопии. Ч. 2. Киев. 1988. С. 201.
- 10] Земский В.И., Сечкарев А.В., Стуклов И.Г., Дейнека Г.Б. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. В. 5. С. 1024-1029.
- 11] Бегер В.Н., Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. В. 1. С. 120-125.

Поступило в Редакцию  
8 октября 1992 г.