

Р.Т. Кузнецова, Т.Н. Копылова, Г.В. Майер, В.А. Светличный, Е.Н. Тельминов,  
Д.Н. Филинов, А.А. Шапошников

## Фотоника сложных молекул в условиях нелинейного поглощения при мощном лазерном возбуждении. II. Фотопревращения органических молекул

Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова  
при Томском государственном университете

Поступила в редакцию 14.03.2001 г.

Изучены характеристики фотостабильности органических соединений с различающимися излучательными и фотохимическими свойствами в условиях нелинейного возбуждения в зависимости от параметров возбуждающего излучения (интенсивности и степени поляризации ХеСl-лазера) и характера вторичного излучения исследуемых соединений (лазерное излучение, сверхлюминесценция, флуоресценция). Определены квантовые выходы фотопревращений, из измерений пропускания оценена средняя за импульс населенность возбужденного состояния, обсуждаются причины изменения эффективности фотопревращений.

### Введение

Хорошо излучающие органические соединения используются в качестве активных сред перестраиваемых лазеров, а также флуоресцирующих добавок при лазерном зондировании аэрозолей в модельных объектах и атмосфере. Под действием мощного излучения накачки такие молекулы испытывают превращения (диссоциация связей, присоединение заместителей и т.д.). Изучение фотопревращений в таких молекулах необходимо для их учета с целью получения адекватных результатов. Наряду с уменьшением концентрации молекул в облучаемом объеме результатом фотопревращений являются изменения генерационных характеристик активных сред на основе этих молекул, причем они не всегда согласуются с квантовым выходом фотопревращений.

В наших ранних работах установлены механизмы образования фотопродуктов, ответственных за изменения генерационных характеристик, и связь квантового выхода этих фотопродуктов с ресурсом работы лазерно-активных сред [1–5].

Наряду с этим существенное влияние на фотопревращения оказывают параметры возбуждающего излучения [6], однако проблема связи характеристик возбуждающего излучения, характера вторичного излучения и фотостабильности органических молекул требует изучения.

В данной статье на примере разных по строению и свойствам соединений продемонстрировано, что в зависимости от условий возбуждения (интенсивности, поляризации возбуждающего излучения, пространственной формы возбужденного объема) и типа вторичного излучения (спонтанного, сверхлюминесценции, генерации) эффективность фотопревращений изменяется.

### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны дикарбоксиалкилпроизводное *n*-терфенила (ЛОС1) и диметиламинопроизводное пиридилфенилоксазола (4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Выбор объектов обусловлен тем, что ЛОС1 в этаноле

флуоресцирует в УФ-области ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 375$  нм) с квантовым выходом 0,96, при этом возбуждение ХеСl-лазером осуществляется в максимум длинноволновой полосы поглощения, а энергетический КПД генерации в оптимальных условиях возбуждения достигает 45%. Соединение 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, для которого в полярном растворителе – этаноле – наблюдается образование «скрученной» ПИСТ-фотоконформации с внутримолекулярным переносом заряда (Twisted Intramolecular Charge Transfer) [8], характеризуется аномально большим стоксовым сдвигом ( $\Delta\nu_{\text{ст}} = 9000$  см<sup>-1</sup>) и малым квантовым выходом флуоресценции ( $\eta = 0,3$ ). В то же время в неполярном гексане это соединение является эффективным флуорофором ( $\eta = 0,9$ ,  $\Delta\nu_{\text{ст}} = 3500$  см<sup>-1</sup>). Несмотря на малый квантовый выход флуоресценции, 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в полярных растворителях генерирует лазерное излучение в полосе аномальной флуоресценции при накачке ХеСl-лазером с эффективностью выше, чем в неполярных (до 15% в этаноле и до 20% в ацетонитриле при 7% в гексане [9]). Мы объясняем это высокими усилительными свойствами ПИСТ-фотоконформации, существующей только в возбужденном состоянии, что существенно облегчает формирование инверсной населенности.

В качестве источника возбуждения используются ХеСl-лазеры с параметрами:  $\lambda_{\text{ген}} = 308$  нм,  $\tau_{\text{нмл}} = 15$ –22 нс,  $E_{\text{ген}} = 40$ –100 мДж. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена в первой части нашей работы. Фокусировка излучения двумя цилиндрическими скрещенными линзами позволяет получить мощность возбуждающего излучения до 60 МВт/см<sup>2</sup> в варианте 1 и до 300 МВт/см<sup>2</sup> в варианте 2.

В варианте 1 возбуждающее излучение фокусируется в кювету с раствором в виде прямоугольника размерами 0,8×0,05 см. В этом случае имеется преимущественное направление возбужденного объема в перпендикулярном к накачке направлении, что соответствует условиям получения оптимальной генерации.

В варианте 2 возбужденный объем представляет собой цилиндр диаметром 0,12 см, который задается диа-

фрагмой, и высотой 0,1 см, преимущественное направление отсутствует, генерация для исследуемых соединений при выбранной концентрации не наблюдается. Ошибка в определении плотности мощности излучения составляет 5–7%.

Для ЛОС1 было оценено влияние степени поляризации возбуждающего излучения на эффективность фотопревращений. Это особенно важно именно для органических молекул, поскольку лазерное излучение нередко применяется для облучения биологических объектов, однако однозначного ответа на вопрос о влиянии таких свойств лазерного излучения, как поляризация и когерентность, до сих пор нет. Для получения линейно-поляризованного излучения ХеСl-лазера выходные окна устанавливались под углом Брюстера, при этом степень поляризации увеличивалась на порядок (от 0,09 до 0,9), направление вектора поляризации перпендикулярно оси резонатора. Оценка степени поляризации возбуждающего и вторичного излучения производилась с помощью призмы Глана:  $P = (I_{\uparrow} - I_{\downarrow}) / (I_{\uparrow} + I_{\downarrow})$ , где  $I_{\uparrow}$  и  $I_{\downarrow}$  – интенсивности излучения, регистрируемые через призму, при взаимно перпендикулярных положениях ее относительно вектора поляризации измеряемого излучения. Ошибка в определении степени поляризации составляла 3%.

Абсолютные квантовые выходы необратимых фотопревращений  $\phi$  определялись по изменениям спектров поглощения растворов, снятых на спектрофотометре «Spcord M-40» до и после облучения, по методике, описанной в [5]; погрешность в этом случае не превышала 10%. Достоинством этого метода является то, что концентрация распавшихся молекул определяется спектроскопически без химического выделения многочисленных фотопродуктов. Другой особенностью этого подхода является то, что  $\phi$  в этом случае определяет число распавшихся молекул в расчете на один поглощенный фотон, поэтому его можно использовать как при однофотонном возбуждении, которое реализуется в случае малых интенсивностей, так и при интенсивности возбуждения, когда существенную роль играют процессы ступенчатого и двухфотонного возбуждения. Кроме абсолютного квантового выхода фотопревращений определены относительные выходы фотопродуктов, поглощающих в разных областях спектра, в том числе и в области генерации исследуемого соединения.

Для установления структуры образующихся фотопродуктов изучены стационарные спектры флуоресценции этих фотопродуктов на спектрофлуориметре «Hitachi-850» и спектрально-флуоресцентные характеристики ионных форм молекул [1, 6, 8, 9], а также спектры наведенного поглощения на установке лазерного флеш-фотолиза [5].

Наряду с молекулярной фотостабильностью, характеризующейся квантовыми выходами фотопревращений, существенной характеристикой лазерно-активной среды на основе органических молекул является ресурс работы или генерационная фотостабильность, которая измеряется суммарной энергией возбуждения, поглощенной в единице объема, до того, как начальная эффективность генерации уменьшилась вследствие фотопревращений до установленной величины: на 20% –  $P_{80}$ , или на 50% –  $P_{50}$ . Генерационная фотостабильность в эксперименте обычно измеряется в Дж/см<sup>3</sup> с погрешностью не более 10%. По физическому смыслу эта величина обратна квантовому выходу фотопревращений, так как определяет число фотонов возбуждающего излучения, поглощенных каждой молекулой, в результате чего начальная эффективность генерации де-

градирует до определенного уровня. Определение суммарной энергии возбуждения производится с учетом пропускания исследуемым раствором возбуждающего излучения в зависимости от его плотности мощности.

Пропускание исследуемых соединений измерено в тонком слое ( $l = 0,1$  см) относительно пропускания кюветы с растворителем с погрешностью 3%. На основании этих измерений проведена оценка средней за импульс населенности излучающего состояния по методике, предложенной в [11].

Для определения характера вторичного излучения при лазерном возбуждении изучены его спектральные и временные характеристики с помощью спектрометра фирмы «Real», позволяющего регистрировать спектр излучения за один импульс, и системы «техническое зрение», состоящей из монохроматора МДР-23, фотоприемника ФЭК-22, осциллографа С8-14 и телекамеры, сигнал с которой вводится в персональный компьютер с последующей обработкой. Энергетические характеристики измеряются как с фотоэлектрической регистрацией, так и калориметрическими измерителями ИМО-2Н и КТП-2 с нановольтметром Ф-138 при постоянном контроле линейности измеряемого сигнала.

## Результаты

### 1. Фотопревращения ЛОС1

Спектральные проявления фотопревращений ЛОС1 заключаются в уменьшении интенсивности длинноволновой полосы поглощения и образовании диффузного поглощения в коротковолновой (250 нм) и длинноволновой (360–450 нм) области спектра [10]. Спектры излучения облученных растворов ЛОС1 показывают, что при возбуждении в области «длинноволнового» поглощения ЛОС1 излучает как минимум два фотопродукта: с максимумом на 430 нм и 470–480 нм. Эти характеристики совпадают со спектрами излучения фотокаатионов ЛОС1, полученными при исследовании подкисленных растворов, что указывает на структуру фотопродуктов, т.е. взаимодействие возбужденной молекулы ЛОС1 с окружением идет по тем же центрам, что и при образовании фотокаатиона. Исследования показали, что природа образующихся фотопродуктов не изменяется при изменении условий возбуждения и характера вторичного излучения, однако выходы фотопревращений и их соотношение существенно изменяются: с увеличением интенсивности возбуждения увеличивается относительный выход фотопродукта, излучающего с максимумом на 430 нм.

При возбуждении этанольного раствора ЛОС1 (0,1 ммоль/л) в варианте 1 (генерация лазерного излучения с  $\lambda_{\text{ген}}^{\text{max}} = 372$  нм,  $\Delta\lambda_{1/2} = 1$  нм,  $\Delta\tau = 7$  нс, кпд = 17%) квантовый выход фотопревращений составляет  $(3-4) \cdot 10^{-4}$  при плотности мощности возбуждения 10–50 МВт/см<sup>2</sup>.

При возбуждении в варианте 2 этого же раствора генерация отсутствует, что подтверждается спектральными характеристиками излучения: при плотности мощности  $W < 50$  МВт/см<sup>2</sup> спектры излучения совпадают со спектрами флуоресценции ( $\lambda_{\text{max}} = 375$  нм,  $\Delta\lambda_{1/2} = 60$  нм), импульс излучения практически повторяет импульс накачки [7].

При увеличении интенсивности возбуждения происходит сужение спектра излучения до 40 нм при  $W = 10$  МВт/см<sup>2</sup>, а в форме импульса излучения наблюдаются колебания интенсивности, удлиняющие импульс [7, 10] и

указывающие на осциллирующий характер населенности излучающего состояния в этом режиме. Квантовый выход фотопревращений ЛОС1 в этом варианте возбуждения приведен на рис. 1 (кривая 6), из которого видно, что фотопревращения в режиме отсутствия генерации в варианте 2 осуществляются более эффективно по сравнению с режимом генерации в варианте 1, данные для которого приведены выше. Квантовый выход имеет максимальное значение  $\phi = 10^{-3}$

в области  $W = 50-60$  МВт/см<sup>2</sup> с последующим уменьшением при увеличении интенсивности возбуждения.

Возбуждение линейно-поляризованным излучением ХеС1-лазера этого же раствора существенно уменьшает квантовый выход фотопревращений (от  $10^{-3}$  до  $4 \cdot 10^{-4}$ ) как в условиях однопроходного усиления – сверхлюминесценции, так и в условиях генерации (сравнить кривые 1, 2 и 6 на рис. 1).

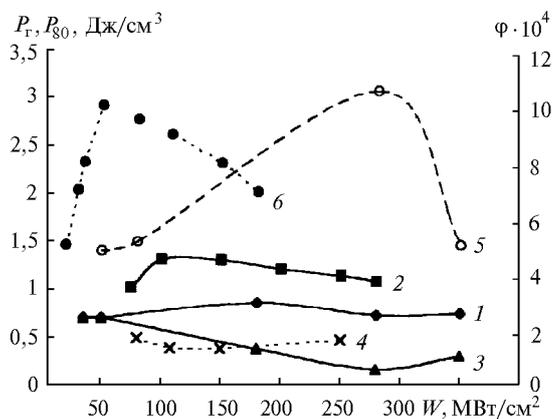


Рис. 1. Зависимость квантового выхода фотопревращений (кривые 1, 2, 6), относительного выхода фотопродуктов, поглощающих излучение генерации (кривые 3, 4), и ресурса работы ЛОС1 (0,1 ммоль/л) (кривая 5) от плотности мощности возбуждающего излучения. Степень поляризации возбуждающего излучения:  $P = 0,9$  – кривые 1–5,  $P = 0,09$  – кривая 6. Кривые 1, 3, 5 – генерационный режим; 2, 4, 6 – сверхлюминесценция. Вариант возбуждения – 2

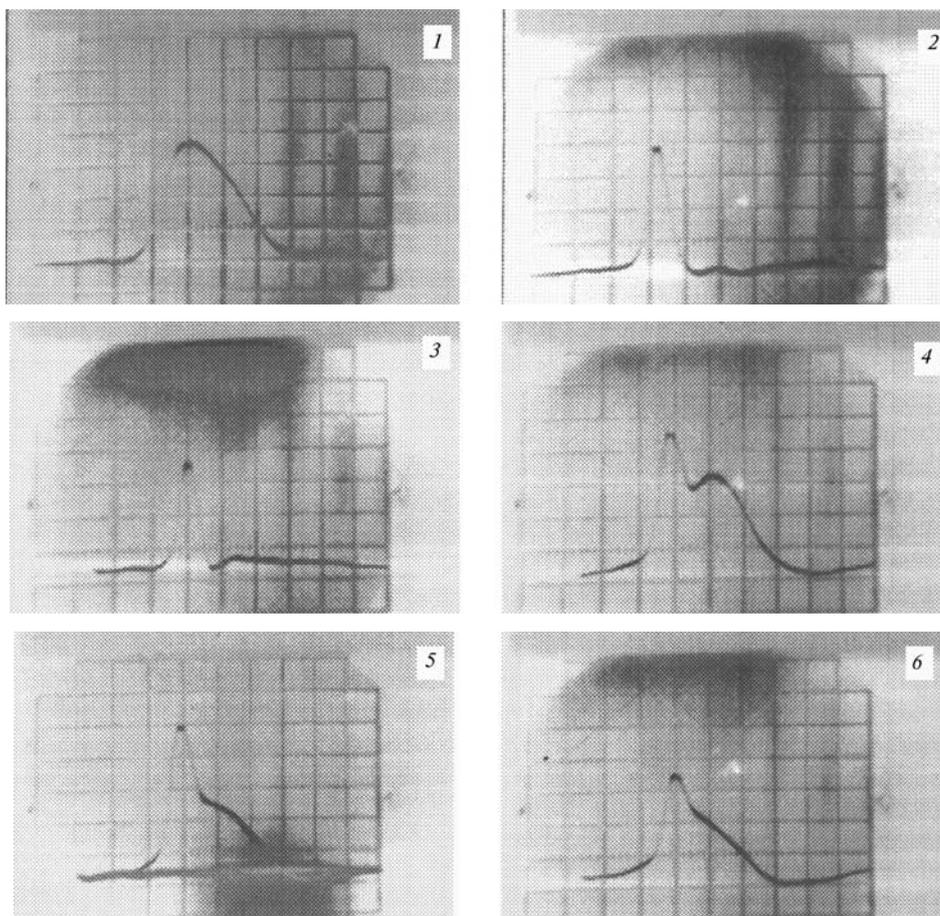


Рис. 2. Импульсы накачки (кривая 1) и излучения ЛОС1 в режиме генерации (2, 3) и сверхизлучения (4–6). Плотность мощности возбуждающего излучения с  $P = 0,9+350$  (2, 4); 170 (5); 85 МВт/см<sup>2</sup> (3, 6). Развертка: 10 нс/дел; усиление: 2 В/дел – 1–3; 0,1 В/дел – 4–6

Таблица 1

Степень поляризации излучения генерации ЛОС1 при поляризации возбуждающего излучения, равного 0,9 ( $P$ ) и 0,09 ( $P^*$ ), в зависимости от плотности мощности накачки

| $W$ ,<br>МВт/<br>см <sup>2</sup> | $P$ , поперечное возбуждение | $P$ , продольное возбуждение | $P^*$ , поперечное возбуждение | $P^*$ , продольное возбуждение |
|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 8                                | 0,85                         | 0,1                          | –                              | –                              |
| 15                               | 0,92                         | 0,35                         | –                              | –                              |
| 20                               | –                            | –                            | 0,79                           | 0,36                           |
| 30                               | 0,9                          | 0,15                         | –                              | –                              |
| 40                               | –                            | –                            | 0,89                           | 0,21                           |
| 60                               | 0,85                         | 0,14                         | –                              | –                              |
| 80                               | –                            | –                            | 0,82                           | 0,15                           |

Спектральные и временные характеристики импульса излучения качественно близки к характеристикам сверхлюминесценции, полученным при возбуждении неполяризованным излучением: сужение спектра излучения до 35 нм при сверхлюминесценции и до 1 нм в условиях генерации, а также увеличение полуширины импульса от 7 нс в условиях генерации до 25 нс при сверхлюминесценции за счет осциллирующей интенсивности (рис. 2). Следует отметить, что лазерное излучение ЛОС1 при поперечном варианте возбуждения генерации высоко поляризовано, в то время как в продольном варианте степень поляризации генерации существенно ниже, причем это практически не зависит от степени поляризации накачки (табл. 1).

Степень поляризации сверхлюминесценции, регистрируемой в поперечном направлении (излучение в отсутствие резонатора), достаточно низка ( $P \approx 0,2-0,3$ ) и имеет тенденцию к повышению при увеличении интенсивности возбуждения.

Генерационная фотостабильность ЛОС1 коррелирует с выходом фотопродукта, поглощающего излучение генерации (кривые 3 и 5 на рис. 1), так же как и в случае неполяризованной накачки.

## 2. Фотостабильность 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Фотопревращения 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> также зафиксированы с помощью изменений спектров поглощения и флуоресценции, а образование фотопродукта, поглощающего излучение генерации, связано с взаимодействием по наиболее реакционноспособным центрам – атомам азота замещенной аминогруппы и пиридинового цикла [9]. На рис. 3 приведена зависимость квантовых выходов фотопревращений 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,5 ммоль/л) в этаноле от плотности мощности возбуждающего излучения ХеСl-лазера (степень поляризации накачки низка:  $P = 0,09$ ), из которого следует, что в условиях генерации в варианте 1 при  $W \div 5-40$  МВт/см<sup>2</sup> квантовый выход фотопревращений составляет  $(1-2) \cdot 10^{-3}$ . В гексане и ацетонитриле фотопревращения 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в этом варианте осуществляются еще более эффективно:  $\phi = 4 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  соответственно. В варианте 2, когда генерация отсутствует, квантовый выход фотопревращений 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в этаноле уменьшается в 4-5 раз при увеличении интенсивности возбуждения до 100-200 МВт/см<sup>2</sup> (см. рис. 3).

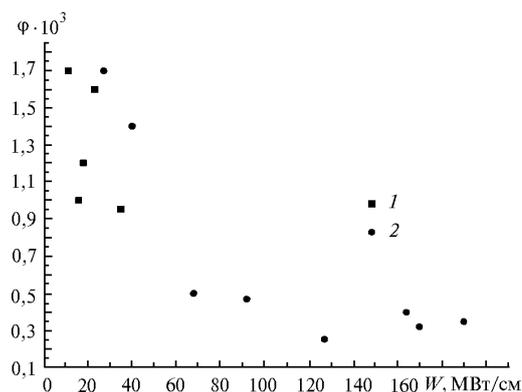


Рис. 3. Квантовый выход фотопревращений 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в этаноле. Варианты возбуждения: 1 – 1, 2 – 2

## Обсуждение результатов

Изменение эффективности фотопревращений исследованных соединений при изменении условий возбуждения и режима излучения и неизменных конечных фотопродуктах мы связываем с зависимостью от условий возбуждения и излучения средней за импульс населенности возбужденного состояния, из которого осуществляются фотопревращения. Оценка населенности  $S_1$  возбужденного состояния проведена по методике, предложенной в [11], на основании измерений пропускания возбуждающего излучения в зависимости от его интенсивности (рис. 4). В отличие от линейного поглощения исследуемыми растворами возбуждающего излучения при низкой интенсивности ( $W \ll 1$  МВт/см<sup>2</sup>), которое измеряется с помощью спектрофотометра ( $T_0 = 0,28$  для ЛОС1 и 0,45 для 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), при лазерном возбуждении пропускание на  $\lambda = 308$  нм увеличивается для раствора ЛОС1 и уменьшается для раствора 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Нелинейный процесс изменения коэффициента поглощения при возрастании интенсивности возбуждения связан с изменением населенности разных состояний в течение возбуждающего импульса за счет перевода заметной доли молекул из основного в возбужденные. Различие в поведении пропускания ЛОС1 и 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в зависимости от плотности накачки связано с разным соотношением эффективных сечений поглощения из  $S_0$  ( $\sigma_{01}$ ) и  $S_1$  ( $\sigma_{1n}$ ) состояний. Для ЛОС1  $\sigma_{01}^{308} > \sigma_{1n}^{308}$ , т.е. поглощение на  $\lambda = 308$  нм уменьшается при уменьшении  $n_0$ , как видно на рис. 4.

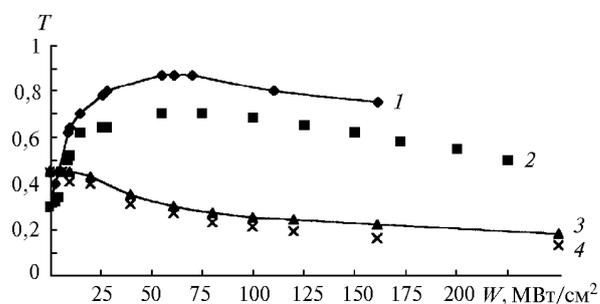


Рис. 4. Зависимость пропускания возбуждающего излучения растворами ЛОС1 – 1, 2 и 4РyPON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 3, 4 от плотности мощности возбуждающего излучения со степенью поляризации:  $P = 0,9$  – 2;  $P = 0,09$  – 1, 3, 4. Растворы в этаноле – 1-3, в гексане – 4. Вариант возбуждения – 2

Оценка средней за импульс населенности  $S_1$  возбужденного состояния ЛОС1 при условии  $\sigma_{1n}/\sigma_{01} = 0,1$  показывает, что без учета вынужденных процессов населенность  $S_1$  состояния достигает примерно  $0,9 n$  при  $W = 60 \text{ МВт/см}^2$  [7]. Включение вынужденных процессов существенно уменьшает среднюю за импульс населенность  $S_1$  возбужденного состояния, что и является причиной уменьшения квантового выхода фотопревращений в условиях генерации по сравнению с условиями спонтанного излучения. Если полагать, что каждая возбужденная молекула участвует в вынужденном излучении, т.е.  $\sigma_{10}/\sigma_{01} = 3,4$ , как следует из спектроскопических данных [7, 12] (здесь  $\sigma_{10}$  – эффективное сечение вынужденного излучения), то населенность уменьшается от  $0,9$  до  $0,2 n$ . В условиях реального эксперимента уменьшение средней за импульс населенности возбужденного состояния вытекает из уменьшения просветления генерирующего раствора по сравнению с негенерирующим, как показано в [10], и согласуется с результатами, приведенными в [13] для полифенилов, где уменьшение просветления связывается с уменьшением времени жизни за счет вынужденных процессов. Анализ результатов, приведенных на рис. 2 и 4, показывает, что уменьшение пропускания негенерирующего раствора ЛОС1 при увеличении плотности накачки более  $60 \text{ МВт/см}^2$  связано с уменьшением населенности  $S_1$  состояния в этих условиях.

Причиной уменьшения населенности  $S_1$  состояния является увеличение роли вынужденных процессов в излучении ЛОС1 при мощном возбуждении. Это подтверждается спектральными и временными характеристиками излучения: уменьшение полуширины спектра от  $60$  до  $30 \text{ нм}$  и релаксационные колебания интенсивности в импульсе, отражающие осцилляции населенности при формировании сверхлюминесценции. Особенно ярко осцилляции проявляются при формировании сверхлюминесценции под поляризованным возбуждением (см. рис. 2). При неполяризованном возбуждении второй максимум в импульсе сверхлюминесценции проявляется в виде удлинения импульса за счет появления дополнительного «плеча» [7, 10]. Эти результаты позволяют утверждать, что фотопревращения ЛОС1, уменьшающиеся с уменьшением населенности излучающего состояния, осуществляются из  $S_1$  возбужденного состояния, а изменение характеристик фотостабильности в зависимости от условий возбуждения и режима излучения связано с изменением средней за импульс населенности ответственного за фотопревращения состояния.

Уменьшение фотопревращений ЛОС1 при возбуждении поляризованным излучением ( $P_{308} = 0,9$ ) также связано с уменьшением населенности возбужденного состояния, поскольку просветление с ростом плотности накачки в этом случае существенно уменьшилось: пропускание при  $60 \text{ МВт/см}^2$  уменьшилось от  $0,9$  до  $0,7$  (см. рис. 4), что при прочих неизменных параметрах уменьшает относительную населенность от  $0,9$  до  $0,8$ . Следует отметить, что эффективность генерации раствора ЛОС1 под поляризованной накачкой уменьшается по сравнению с неполяризованной (до  $14\%$  по сравнению с 32). Причину уменьшения просветления и населенности излучающего  $S_1$  состояния, а также эффективности генерации при поляризованном возбуждении предстоит выяснить в дальнейшем.

Увеличение поглощения  $4\text{PuPON}(\text{CH}_3)_2$  в течение возбуждающего импульса с ростом его интенсивности (см. рис. 4) свидетельствует о том, что  $\sigma_{1n} > \sigma_{01}$ . При средних

плотностях мощности возбуждения, обычно применяемых при накачке лазерных красителей ( $\cong 20 \text{ МВт/см}^2$ ), пропускание мало отличается от линейного, т.е. населенность возбужденного состояния, ответственного за перепоглощение накачки, мала. Несмотря на то что излучательные состояния  $4\text{PuPON}(\text{CH}_3)_2$  в этаноле и гексане существенно различаются ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{фл}} = 560$  и  $415 \text{ нм}$  соответственно [8, 9]), ход кривых пропускания для них качественно одинаков, лишь с ростом плотности мощности возбуждения более  $80 \text{ МВт/см}^2$  различие в пропускании растворов, имеющих одинаковое линейное пропускание на  $\lambda = 308 \text{ нм}$ , выходит за пределы погрешности ( $3\%$ ): этанольный раствор затемняется менее эффективно по сравнению с гексановым (см. рис. 4). Это может означать, что поглощение излучения накачки происходит преимущественно из неравновесного состояния, средняя населенность которого за импульс зависит от интенсивности возбуждения.

Оценка относительной населенности излучающего состояния  $4\text{PuPON}(\text{CH}_3)_2$  по методике [11] при  $\sigma_{1n}/\sigma_{01} = 10$  показывает, что с ростом интенсивности возбуждения населенность увеличивается как для гексанового раствора, так и для этанольного (табл. 2). Уменьшение эффективности фотопревращений  $4\text{PuPON}(\text{CH}_3)_2$  с ростом интенсивности возбуждения (см. рис. 3) позволяет предположить, что фотопревращения происходят не из излучающего состояния, а из некоторого промежуточного, либо при взаимодействии промежуточных фотопродуктов с молекулой  $4\text{PuPON}(\text{CH}_3)_2$  в основном состоянии.

Таблица 2

Оценка средней за импульс населенности излучающего состояния  $4\text{PuPON}(\text{CH}_3)_2$

| $W$ ,<br>МВт/см <sup>2</sup> | $\Phi$ ,<br>фот/(см <sup>2</sup> ·с) | $n_1/n$<br>(в этаноле) | $n_1/n$<br>(в гексане) |
|------------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------|
| 20                           | $3,1 \cdot 10^{25}$                  | 0,02                   | 0,03                   |
| 30                           | $4,65 \cdot 10^{25}$                 | 0,04                   | 0,045                  |
| 60                           | $9,3 \cdot 10^{25}$                  | 0,13                   | 0,12                   |
| 100                          | $1,55 \cdot 10^{26}$                 | 0,17                   | 0,15                   |
| 200                          | $3,1 \cdot 10^{26}$                  | 0,24                   | 0,21                   |

Для дальнейшей конкретизации этих состояний необходимо изучение короткоживущего поглощения и излучения  $4\text{PuPON}(\text{CH}_3)_2$  с более высоким временным разрешением.

## Заключение

Приведенные результаты показывают, что при взаимодействии мощного лазерного излучения со сложными органическими соединениями осуществляются фотопревращения последних, зависящие как от структуры молекул, растворителя, так и от параметров возбуждения и характера вторичного излучения. Характеристики фотостабильности определяются населенностью фотореактивного состояния в течение возбуждающего импульса. Фотопревращения замедляются в режиме лазерного излучения по сравнению с режимом спонтанного излучения, если они осуществляются из флуоресцентного состояния, участвующего в формировании сверхлюминесценции, уменьшающей среднюю за импульс населенность этого состояния. В том случае, когда за фотопревращения отвечает промежуточное возбужденное состояние, в которое молекула попадает путем релаксации или перепоглощения

мощного излучения, замедления фотопревращений в условиях генерации может не наблюдаться. Изучение пропускания возбуждающего излучения является существенной информацией для дальнейшего построения модели фотопроцессов в конкретном случае.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 98-03-32082, № 01-02-16901).

1. Кузнецова Р.Т., Фофонова Р.М., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н., Беспалова Л.Г. Фотостабильность активных сред на основе кумарина 102 // Квант. электрон. 1989. Т. 16. № 5. С. 845–848.
2. Васильева Н.Ю., Дегтяренко К.М., Кузнецова Р.Т., Лобода Л.И., Самсонова Л.Г., Фофонова Р.М. Многокомпонентные активные среды на основе аминокумаринов // Квант. электрон. 1991. Т. 18. № 2. С. 198–200.
3. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Резниченко А.В., Тельминов Е.Н. Генерационные характеристики новых активных сред жидкостных лазеров // Оптика атмосфер. и океана. 1993. Т. 6. № 3. С. 274–277.
4. Бреусова Е.Г., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Николаев С.В. Фотопревращения замещенных оксазола при возбуждении ХеСl-лазером // Химия высок. энергий. 1998. Т. 32. № 4. С. 291–294.
5. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Дегтяренко К.М., Майер Г.В., Сергеев А.К., Нестеренко С.Н., Афанасьев Н.Б., Верескун В.Н. Фотопроцессы в лазерно-активных средах диапазона 400 нм. II. Фотохимические процессы // Квант. электрон. 1996. Т. 23. № 9. С. 797–800.
6. Возбужденные состояния и фотохимия органических соединений / Майер Г.В., Артохов В.Я., Базыль О.К. Кузнецова Р.Т. Копылова Т.Н., Риб Н.Р., Соколова И.В. Новосибирск: Наука, Сибирское предприятие РАН. 1997. 232 с.
7. Кузнецова Р.Т., Светличный В.А., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н. Излучение органических красителей в условиях нелинейного поглощения при возбуждении ХеСl-лазером // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 89. № 2. С. 261–268.
8. Бреусова Е.Г., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В. Фотокатионы и фотоконформации, связанные с переносом заряда при возбуждении в молекулах с фенильными и оксазольными циклами // Химия высок. энергий. 1994. Т. 28. № 2. С. 154–158.
9. Бреусова Е.Г., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В. Влияние заместителя в фенильном цикле на генерационные свойства замещенных пиридилфенилоксазола // Оптика атмосфер. и океана. 1999. Т. 12. № 11. С. 1041–1044.
10. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Самсонова Л.Г., Светличный В.А., Тельминов Е.Н. Фотопревращения замещенного *n*-терфенила при возбуждении ХеСl-лазером // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 89. № 4. С. 564–569.
11. Клочков В.П., Верховский Е.Б., Богданов В.Л. Населенность возбужденного состояния Р6Ж при некогерентной сверхфлуоресценции // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 70. № 3. С. 547–551.
12. Сергеев А.К., Филинов Д.Н., Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Тельминов Е.Н. Измерение коэффициента усиления лазерно-активных сред на основе красителей // Оптика атмосфер. и океана. 1999. Т. 12. № 11. С. 1027–1030.
13. Taylor R.S., Michailov S. Excited singlet-state absorption in laser dyes at the ХеСl-wavelength // Appl. Phys. B. 1985. V. 38. N 2. P. 131–137.

*R.T. Kuznetsova, T.N. Kopylova, G.V. Mayer, V.A. Svetlichnyi, E.N. Telminov, D.N. Filinov, A.A. Shaposhnikov. The photonics of complex molecules in the conditions of nonlinear absorption under power laser excitation. II. Phototransformations of organic molecules.*

The photostability of organic molecules with different emission and photochemical properties under nonlinear excitation depending on parameters of ХеСl laser and character of secondary emission of investigated compounds – spontaneous or stimulated – is studied. The quantum yields of phototransformations are determined, the population of excited state is estimated from measurements of the transparency. The reasons of variations of efficiency of the phototransformations are discussed.