

СТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛАМИ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАТРИЦЕ АЗОТА

¹ Белорусский государственный аграрный технический университет,
проспект Независимости, 99, 220023 Минск, Беларусь
arabei.chemistry@batu.edu.by

² Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS/Université Paris-Sud 11, Orsay, France

³ Laboratoire Aimé Cotton, CNRS/Université Paris-Sud 11, Orsay, France

⁴ Department of Chemistry, National University of Ireland, Maynooth, Ireland

Разработка твердотельных активных сред на основе красителей является одной из актуальных проблем современных наукоемких технологий. Она стимулируется, прежде всего, необходимостью создания лазеров микронных размеров. Проблема миниатюризации твердотельных лазерных элементов усиливает интерес к изучению спектральных и кинетических характеристик спонтанного и вынужденного излучения тонкопленочных материалов, окрашенных многоатомными молекулами. В данной работе представлены результаты спектральных исследований молекул свободного основания тетрабензопорфина ($H_2TBП$), внедренных в тонкопленочную матрицу молекулярного азота (N_2) при низкой температуре (8 К).

Низкотемпературный спектр поглощения $H_2TBП/N_2$ претерпевает заметные изменения по сравнению со спектром раствора (рис. 1). Полосы поглощения $H_2TBП/N_2$ гипсохромно смещаются на ~ 10 нм, свидетельствуя об ослаблении взаимодействия примесных молекул с матричным окружением N_2 , а полуширины спектральных полос уменьшаются в $\sim 3,5$ раза.

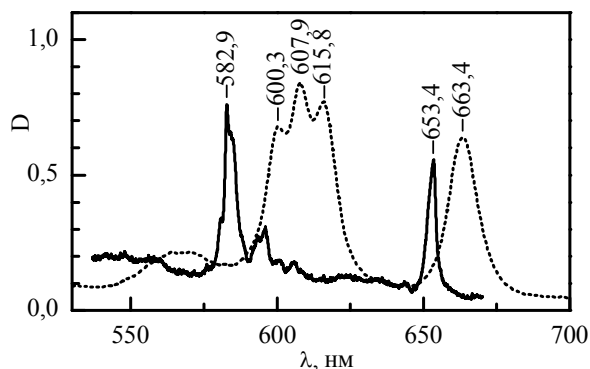


Рис. 1. Спектры поглощения $H_2TBП$ в пиридине (пунктир) при 293 К и матрице N_2 при 8 К.

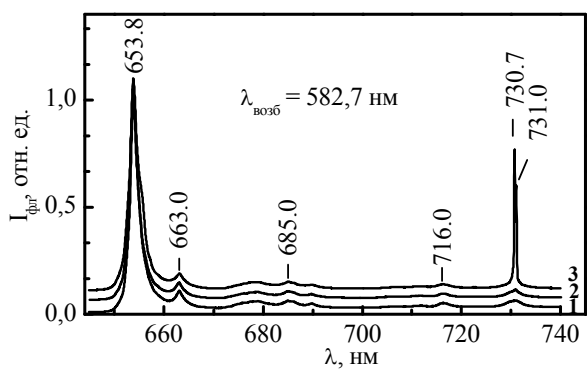


Рис. 2. Спектры флуоресценции и стимулированного излучения молекулами $H_2TBП/N_2$ при 8 К ($\lambda_{\text{возб}} = 582,7$ нм; $P_{\text{возб}} \approx 10$ (1), 30 (2) и 100 (3) мВт).

При возбуждении в области Q_y -полосы поглощения ($\lambda_{\text{возб}} = 582,7$ нм, $P_{\text{возб}} \approx 10$ мВт), спектр флуоресценции $H_2TBП/N_2$ при 8 К имеет вид, изображенный на рис. 2 (кривая 1):

интенсивная полоса чисто электронного $S_1 \rightarrow S_0$ -перехода при 653,8 нм и слабоинтенсивные полосы, соответствующие вибронным переходам (область 660-740 нм). При увеличении мощности импульсного лазерного возбуждения ($P_{\text{возб}} \approx 30$ и 100 мВт) в области вибронной полосы спектра флуоресценции при ~ 730 нм появляются две интенсивные линии при 730,7 и 731,0 нм (рис. 2, кривые 2 и 3). Обращает внимание резкое сужение этих линий (до $\sim 5 \text{ см}^{-1}$) и зависимость их относительных интенсивностей от мощности лазерного возбуждения. Изменение длины волны лазерного возбуждения в области 579-587 нм не приводит к появлению новых интенсивных линий в наблюдаемом спектре. Следуя выводам [1] можно сделать заключение, что излучение при 730 нм усиливается, когда интенсивность возбуждающего света превышает некоторую величину. В этой ситуации достигается инверсия населенности между $Q_x(0-0)$ -уровнем и вибронным подуровнем S_0 -состояния, и как результат, к спонтанному флуоресцентному излучению добавляется стимулированное излучение (СИ). Возникновение СИ связано, вероятнее всего, с тем, что для отдельных типов примесных центров скорость интеркомбинационных переходов меньше скорости релаксации триплетного состояния. Возможна и/или другая причина – в условиях кратковременного импульсного лазерного возбуждения (наносекундная длительность) скоростью (вероятностью) интеркомбинационных синглет-триплетных переходов можно пренебречь. В обоих случаях триплетное состояние, как «ловушка» возбужденных молекул, будет играть малую роль, что благоприятствует реализации инверсной населенности в системе синглетных уровней.

Для детального исследования условий возникновения СИ молекулами $\text{H}_2\text{TBP}/\text{N}_2$ изучены его спектры возбуждения в области Q_y -полосы при 8 К, которые представлены на рис. 3а (кривая 1 – $\lambda_{\text{рег}} = 730,7$ нм, кривая 2 – $\lambda_{\text{рег}} = 731,0$ нм). Для сравнения на рис. 3а (кривая 3) изображен спектр поглощения $\text{H}_2\text{TBP}/\text{N}_2$ при 8 К. Анализ спектров обнаруживает две особенности. Во-первых, контуры полос в спектрах возбуждения СИ при регистрации излучения в каждой из двух наблюдаемых компонент, практически идентичны и их спектральное смещение друг относительно друга ничтожно мало. Во-вторых, максимумы полос в спектрах возбуждения СИ не совпадают с максимумом спектра поглощения при 582,9 нм. Кроме того, интенсивность СИ при 730,7 нм выше интенсивности СИ при 731,0 нм практически при всех $\lambda_{\text{возб}}$ в анализируемой области спектра поглощения. Для объяснения наблюдаемых особенностей спектров возбуждения СИ, необходимо изучить параметры многих фотофизических процессов в системе электронных и электронно-колебательных уровней Q_x - и Q_y -состояний, между которыми имеет место квантово-механическое взаимодействие [2].

При импульсном лазерном возбуждении в Q_x -полосу поглощения $\text{H}_2\text{TBP}/\text{N}_2$ также наблюдается СИ на вибронных переходах в области 730 нм спектра (рис. 4). Однако, в отличие от случая возбуждения в Q_y -полосу, имеет место зависимость числа компонент СИ от длины

волны возбуждающего света. Так при $\lambda_{\text{возб}} = 652,7$ нм и постепенном увеличении мощности до $P_{\text{возб}} \approx 100$ мВт в спектре СИ последовательно появляются три компоненты при 731,1, 730,7 и 730,0 нм соответственно (рис. 4а, кривые 2 и 3). И, наоборот, при $\lambda_{\text{возб}} = 654,0$ нм в спектре СИ наблюдается только одна компонента при 731,1 нм независимо от $P_{\text{возб}}$ (рис.4б, кривые 2 и 3).

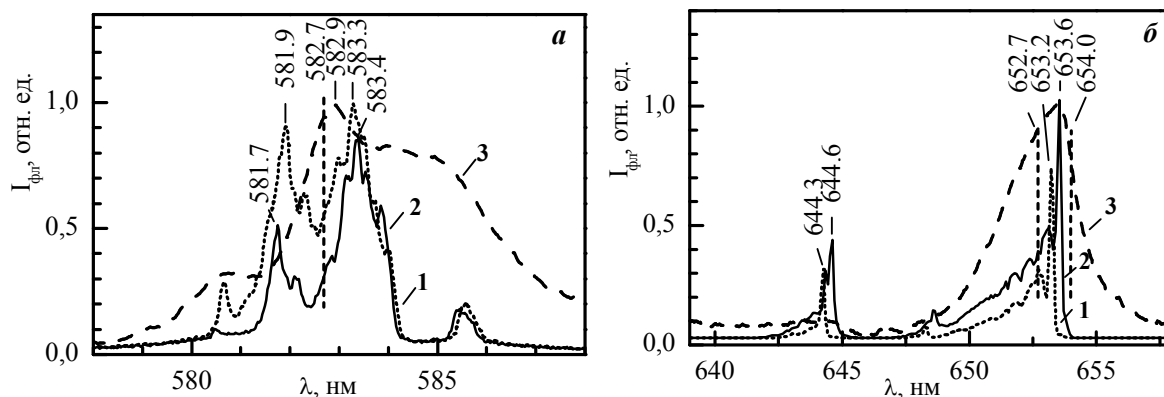


Рис. 3. Спектры возбуждения СИ (1,2) и поглощения (3) $\text{H}_2\text{TBP}/\text{N}_2$ для $S_2 \leftarrow S_0^-$ (а) и $S_1 \leftarrow S_0^-$ перехода (б) при 8 К. а) $\lambda_{\text{рег}} = 730,7$ нм (1) и 731,0 нм (2); б) $\lambda_{\text{рег}} = 730,7$ нм (1) и 731,1 нм (2).

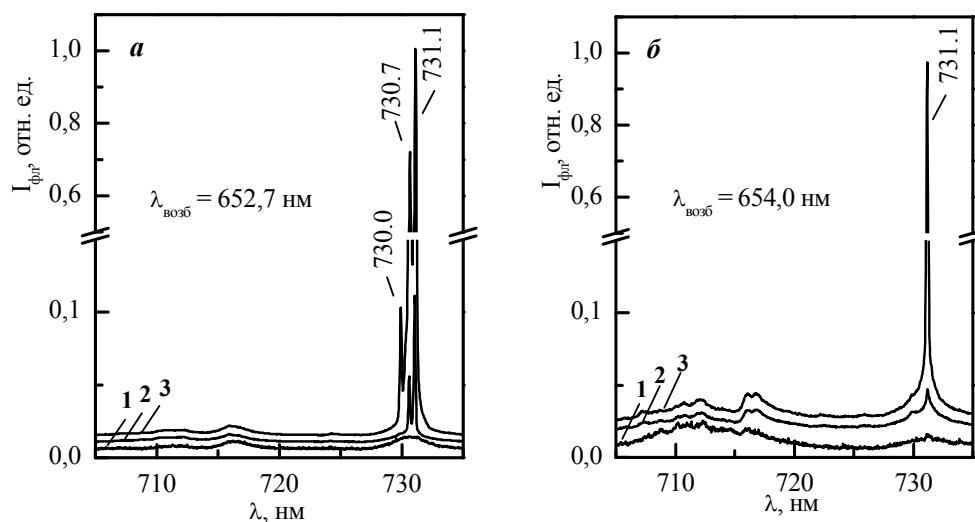


Рис. 4. Спектры флуоресценции (1) и СИ (2,3) $\text{H}_2\text{TBP}/\text{N}_2$ при 8 К ($\lambda_{\text{возб}} = 652,7$ нм (а) и 654,0 нм (б); $P_{\text{возб}} \approx 10$ (1), 30 (2) и 100 (3) мВт).

Объяснение наблюдаемым зависимостям дают спектры возбуждения СИ молекулами H_2TBP в области Q_x -полосы поглощения (рис. 3б), из которого видно, как диффузная Q_x -полоса поглощения $\text{H}_2\text{TBP}/\text{N}_2$ при 8 К (кривая 3) трансформируется в высокоструктурированную полосу возбуждения СИ, показывая, что при $\lambda_{\text{рег}} = 731,1$ нм (регистрация свечения в длинноволновой компоненте СИ) в спектре возбуждения СИ возникает узкая линия с $\lambda_{\text{max}} = 653,6$ нм, сопровождаемая с коротковолновой стороны широкой структурированной полосой (кривая 2). Такая форма спектра возбуждения СИ соответствует узкой бесфонной

линии (БФЛ) возбуждения (поглощения) и широкому коротковолновому фонному крылу (ФК). Аналогичный характер спектра наблюдается при регистрации СИ в другой компоненте ($\lambda_{\text{рег}} = 730,7$ нм), для которого имеет место незначительное гипсохромное смещение (кривая 1). Наблюдаемые спектры возбуждения СИ объясняют зависимость компонентного состава СИ от $\lambda_{\text{возб}}$: возбуждение на коротковолновом склоне Q_x -полосы реализует одновременное возбуждение как «красных» (через их ФК), так и «синих» типов примесных центров, тогда как длинноволновое возбуждение затрагивает только один «красный» тип примесных центров (возбуждение через их БФЛ). Полученные спектры возбуждения СИ показывают (рис. 3б), что СИ наблюдается не только при возбуждении в $Q_x(0-0)$ -полосу чисто электронного перехода, но и в вибронную $Q_x(0-1)$ -полосу при ~ 644 нм. Анализ спектральных данных свидетельствует о том, что процесс СИ молекулами H_2TBP реализуется при переходе между $Q_x(0-0)$ -уровнем и электронно-колебательным подуровнем с энергией ~ 1620 cm^{-1} S_0 -состояния. Этот энергетический подуровень соответствует валентным C_aC_m колебаниям метиновых мостиков A_g -симметрии [3].

На основании выполненных исследований можно ожидать проявление СИ молекулами H_2TBP и в других твердотельных матрицах, которые способны обеспечить снятие неоднородного уширения спектральных полос, например, матрицах Шпольского. Полученные результаты показывают, что по сравнению со спектрами возбуждения флуоресценции, зарегистрированные спектры возбуждения СИ имеют высокое спектральное разрешение полос и могут быть использованы для детального исследования спектральных свойств тетрапиррольных молекул.

Работа выполнена при частичных финансовых поддержках БРФФИ – проект Ф09Ф-001 и НЦНИ (Франция) – проект n°23181.

При наносекундном импульсном лазерном возбуждении свободного основания тетрабензопорфина в матрице молекулярного азота при 8 К, одновременно с наблюдаемым тонкоструктурным спектром флуоресценции, имеет место существенное увеличение интенсивности одной или нескольких вибронных линий излучения по мере роста энергии лазерного импульса. Обнаруженное монохроматическое интенсивное излучение обладает характеристиками стимулированного излучения, которое реализуется в результате перехода с чисто электронного S_1 -уровня на вибронный подуровень S_0 -состояния, соответствующий возбуждению валентных C–C колебаний метиновых мостиков тетрапиррола.

Литература

1. Amplified emission of phthalocyanine isolated in cryogenic matrices / N.Dozova [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – Vol.10. – P.2167–2174.
2. Арабей С.М., Кузьмицкий В.А., Соловьев К.Н. Проявление вибронного аналога резонанса Ферми в квазилинейчатых спектрах порфиринов: Эксперимент и теоретический анализ // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т.102, №5. – С.757–769.
3. Анализ электронно-колебательных спектров тетрабензопорфина на основе расчета нормальных колебаний / С.Ф. Шкирман [и др.] // ЖПС. – 1999. – Т.66, №3. – С.375–382.