

ОПТИКА И ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 535:621.373.826:539, 544.52;544.53

ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ТИТАНАТ-САПФИРОВОГО ЛАЗЕРА НА ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ЖЕЛАТИНОВОЙ МАТРИЦЕ**Р.А. Макаров, Ю.П. Мешалкин, А.Г. Сизых***

Выполнено экспериментальное исследование кинетики фотомодификации твердых растворов флуоресцеина и эозина в желатине в поле импульсного (50 фс) излучения лазера на титанате сапфира. Показано, что при близких значениях скоростей двухфотонного поглощения этих красителей квантовый выход фотомодификации эозина через триплетные возбужденные состояния на порядок выше, чем у флуоресцеина, фотопревращение которого идет преимущественно с участием синглетных возбуждений.

1. Введение

Исследование механизмов фотохимической модификации красителей в полимерных матрицах для разных режимов воздействия лазерного излучения представляет практический интерес для прогнозирования эффективности генерации лазеров на красителях, работы систем оптической записи информации, флуоресцентной спектроскопии и микроскопии отдельных молекул, что актуально в приложении к наукам о жизни [1, 2]. В последние годы с помощью импульсного лазерного излучения фемтосекундной длительности стала возможной хроноскопия элементарных процессов фотохимических реакций [3]. Вместе с тем использование кинетических методов является плодотворным при анализе путей возбуждения молекул в различные электронно-колебательные состояния, дающие старт фотохимическому превращению, а также при оценке эффективности воздействия непрерывного и импульсного излучения разной длительности [4].

В настоящей работе выполнено исследование эффектов изменения пропускания образцов ксантеновых красителей флуоресцеина и эозина, растворённых в твёрдой желатиновой матрице при воздействии импульсного излучения лазера на титанате сапфира. Изменение пропускания в этом случае может быть обусловлено протеканием реакции фотовосстановления, которая приводит к проявлению окислительно-восстановительного фотохромизма. Необходимое условие осуществления такой реакции – облучение в полосе поглощения красителя, приводящее к заселению возбужденных состояний, энергия которых достаточна для отщепления водорода от донора, участвующего в фотовосстановлении. Донором может служить полимерная матрица или специально добавленный реагент. В работах [5, 6, 7] исследовано просветление тонкопленочных образцов твердых полимерных растворов эозина К в желатине при действии излучения непрерывного аргонового лазера и показано, что реакция фотовосстановления может протекать через высоковозбужденные триплетные состояния, образующиеся при двухступенчатом возбуждении. В настоящей работе условия возбуждения изменены. Поскольку излучение лазера на титанате сапфира генерируется в ближней инфракрасной области, а интенсивности в импульсе высоки, то фотовозбуждение может осуществляться по двухфотонному механизму.

2. Материалы и образцы

Образцы твердых растворов ксантеновых красителей в желатине готовились путем медленного высушивания жидкой гелеобразной смеси компонентов на стеклянной подложке. В качестве красителей использованы эозин К марки ЧДА и флуоресцеин натрия марки “Fluka”, а в качестве матрицы - желатин фотографический марки А (рН=6,8). Оба красителя в растворе имеют форму дианиона. Исследовались образцы с концентрациями $C = 0,18 - 3,0$ вес. %. Толщины пленок, определенные весовым методом с точностью 20 %, составляли 8-10 мкм.

3. Экспериментальная установка

Экспериментальная установка, собранная для проведения эксперимента, представлена на рис.1. Аргоновый лазер “Инверсия” Аг-5-150 (1) накачивал Тi-Sa-лазер (4). Излучение Тi-Sa-лазера фокусировалось линзой (10) в объеме пленочного образца (14). Для зондирования пропускания образцов использовался луч, выходящий через “глухое” зеркало резонатора аргонового лазера. С помощью светофильтра ЗС-3 (6) выделя-

* © Р.А. Макаров, Красноярский государственный университет, Ю.П. Мешалкин, Институт физиологии СО РАМН, Новосибирск, А.Г. Сизых, Красноярский государственный университет, 2005.

лась линия генерации $\lambda=468$ нм, а обтюратор (7) уменьшал мощность зондирующего луча до 1 мВт для предотвращения фотомодификации образца непрерывным излучением аргонового лазера. С помощью линзы (8) зондирующий луч фокусировался в образце, и его пятно совмещалось с пятном фокусировки луча Ti-Sa-лазера. Регистрация сигнала пропускания образца и контроль режима работы Ti-Sa-лазера производились с помощью двух автоматизированных спектрометров “Ангстрем” (15, 16) фирмы Angstrom Ltd., Новосибирск.

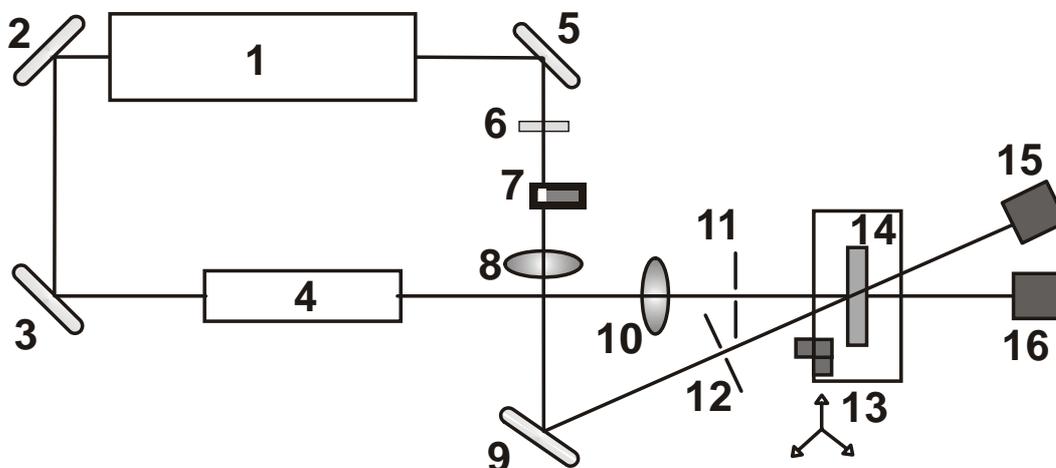


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – Ar-лазер; 2, 3, 5, 9 – зеркала; 4 – Ti-Sa-лазер; 6 – светофильтр; 7 – обтюратор; 8, 10 – линзы; 11, 12 – диафрагмы; 13 – столик с трехмерным перемещением и держателем образцов; 14 – образец; 15, 16 – оптическая регистрирующая система “Ангстрем”

Мощность излучения лазеров контролировалась измерителем LPM905. Характеристики фемтосекундного излучения Ti-Sa-лазера: длительность импульса $\tau=50$ фс, частота повторения $f=90$ МГц, средняя мощность до 350 мВт. Спектральный состав излучения Ti-Sa-лазера представлен на рис.2, из которого видно, что в непрерывном режиме излучается узкая полоса шириной 5 нм с максимумом на длине волны $\lambda=797$ нм, а в импульсном режиме – полоса шириной 50 нм. Облучение образцов выполнялось в диапазоне средней мощности 230-350 мВт. Измерение спектров однофотонного поглощения пленочных образцов эозина и флуоресцеина выполнены на спектрофотометре UVICON-963.

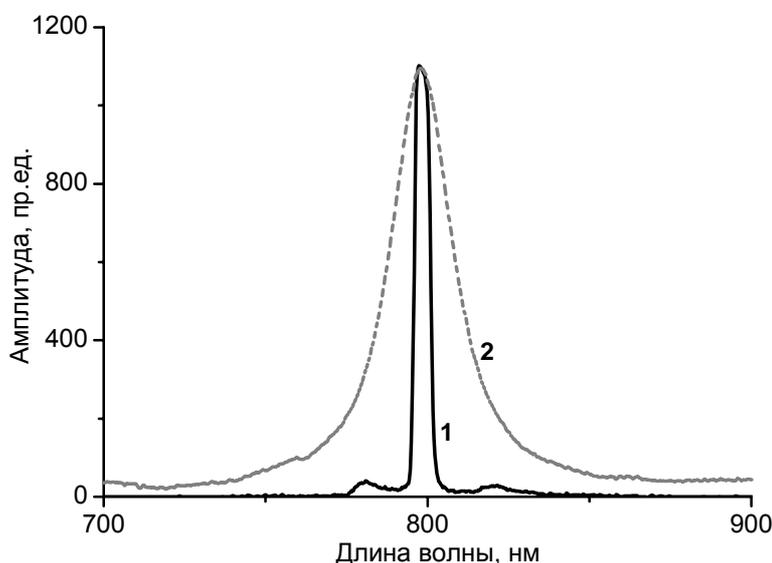


Рис. 2. Спектр излучения Ti-Sa-лазера в непрерывном (1) и импульсном (2) режимах

4. Результаты экспериментов

Выполнено измерение пропускания пленочных образцов твердых растворов флуоресцеина и эозина в процессе воздействия излучения лазера на титанате сапфира. Найдено, что облучение в непрерывном режиме не приводит к изменению пропускания образцов. При действии импульсов фемтосекундной длительности зарегистрировано изменение пропускания на длине волны 468 нм для обоих типов образцов, однако характер изменения оказался противоположным.

На рис.3 показана зависимость амплитуды сигнала, пропорционального пропусканию образца с эозином (концентрация 3 %), от времени облучения и продемонстрировано изменение амплитуды сигнала при разном качестве фокусировки излучения в пленке (при прочих равных условиях). Для получения информации об изменении концентрации красителя или его продуктов величины сигналов пропускания были преобразованы в изменение оптической плотности: $\Delta D_k = \lg(I_0/I_k)$, где I_0 – величина сигнала соответствует начальному уровню пропускания образца, а I_k – текущему. На рис. 4 представлена зависимость $\Delta D_k(t)$ для образца с концентрацией эозина 3 % (преобразованная кривая 2 рис.3).

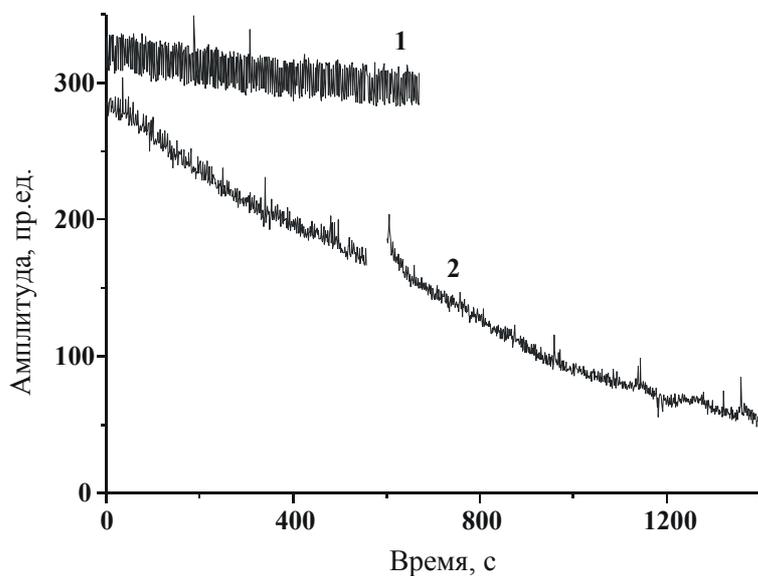


Рис. 3. Зависимости амплитуды сигнала пропускания образца с эозином ($C=3\%$) от времени облучения при вариации условий фокусировки: 1 – неточная; 2 – точная. Средняя мощность излучения лазера $P=250$ мВт

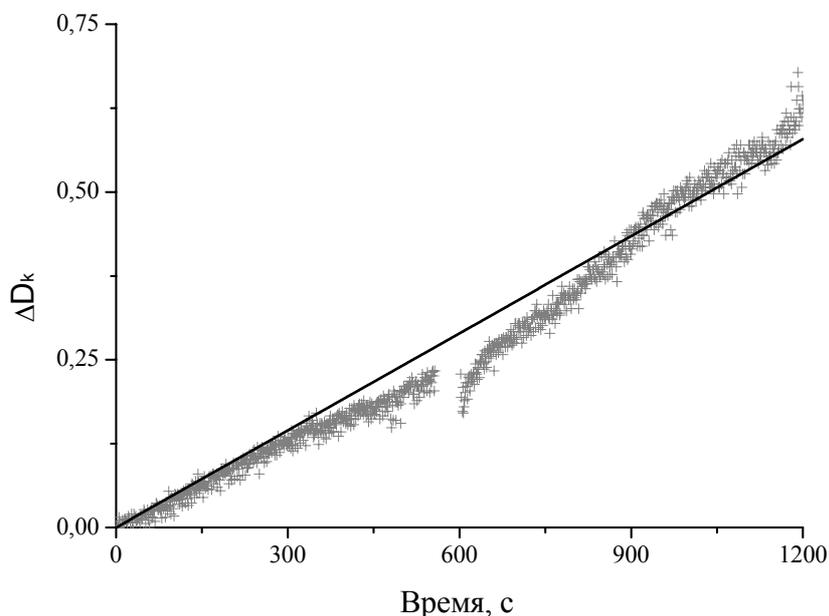


Рис. 4. Изменение оптической плотности образца с эозином ($C=3\%$)

Она хорошо аппроксимируется линейной функцией: $\Delta D(t) = 4,82 \cdot 10^{-4} \cdot t$, скорость изменения оптической плотности равна $(4,82 \pm 0,01) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, коэффициент корреляции – 0,99. Для образца с концентрацией эозина 1 % получен аналогичный результат: $\Delta D(t) = 1,29 \cdot 10^{-4} \cdot t$, скорость изменения оптической плотности равна $(1,29 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, коэффициент корреляции – 0,95.

Разрыв графика оптической плотности в области 600 с соответствует кратковременному прекращению генерации титанат-сапфирового лазера. После паузы сигнал восстанавливается. Скорость восстановления в интервале времени 600–900 с равна $(7,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

В отличие от образцов с эозином пропускание образцов с флуоресцеином (начальная концентрация та же) увеличивается.

Изменение оптической плотности образца со временем облучения происходит экспоненциально:

$$\Delta D_k(t) = \Delta D_{k0} + A_1 \cdot e^{(-\alpha t)}. \quad (1)$$

На рис.5 представлены результаты двух экспериментов, различающихся качеством фокусировки.

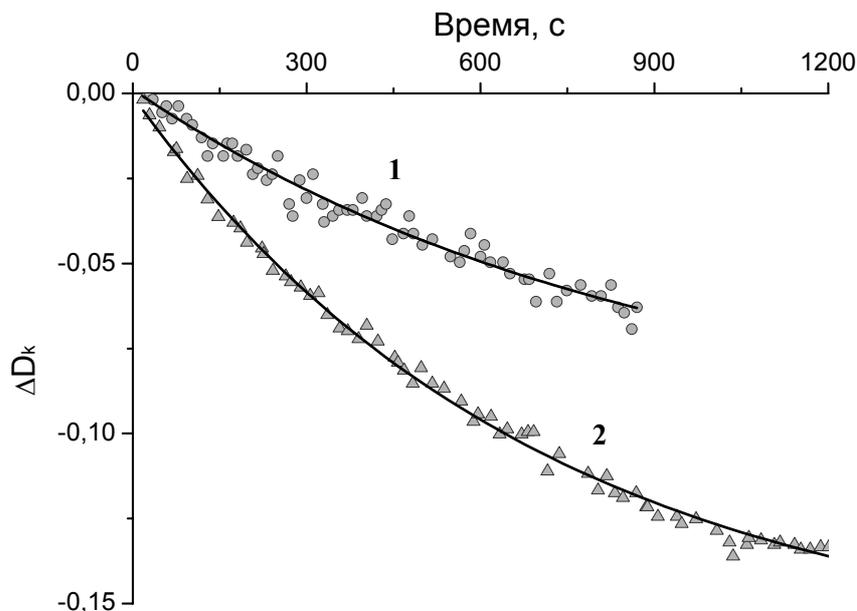


Рис. 5. Изменение оптической плотности образца с флуоресцеином ($C=3\%$, $P=330$ мВт) в зависимости от времени облучения при вариации условий фокусировки: 1 – неточная; 2 – точная

Параметры экспоненциальной зависимости для двух экспериментов следующие: случай 1 (неточная фокусировка), $\Delta D_{k0} = -0,102 \pm 0,012$, $A_1 = 0,103 \pm 0,011$, $\alpha = (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, коэффициент корреляции 0,97; случай 2 (точная фокусировка), $\Delta D_{k0} = -0,165 \pm 0,002$, $A_1 = 0,165 \pm 0,002$, $\alpha = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, коэффициент корреляции – 0,99. Наблюдается хорошая сходимость результатов, несмотря на вариации качества фокусировки. Найденные скорости и константы скоростей изменения оптической плотности образцов с эозином и флуоресцеином, соответственно, являются эффективными.

5. Обсуждение результатов

Наблюдаемые изменения пропускания плёночных образцов с флуоресцеином и эозином можно интерпретировать на основе энергетической схемы красителей и кинетических характеристик фотофизических процессов. На энергетической схеме (рис.6) изображены две системы электронных уровней – синглетных (S_0-S_n) и триплетных (T_1-T_n). Значения энергии синглетных уровней найдены по результатам измерений спектров поглощения красителей в желатиновой матрице. На схеме они соответствуют максимумам полос поглощения. Положение нижних триплетных состояний эозина определено с привлечением данных работы [8] по триплет-триплетному поглощению, значение энергии уровня T_1 для флуоресцеина натрия в стеклообразной борной кислоте взято из работы [9], уровни $T_2 - T_4$ нанесены ориентировочно с учетом приведенных ниже соображений.

В научной литературе отсутствует информация о положении триплетных уровней дианиона флуоресцеина. Некоторое представление об энергетическом спектре триплетных состояний можно получить из данных для его катиона [10]. С использованием этих данных, величины смещения в высокочастотную область синглетных уровней S_n катиона флуоресцеина относительно таких же уровней дианиона [11], а также изменения синглет-триплетного расщепления при переходе от катиона к дианиону было определено положение триплетных состояний дианиона. На схеме рис. 6 изображены фотофизические процессы, представляющие интерес для обсуждения физической ситуации. Здесь не показаны процессы фосфоресценции, интеркомбинационной деградации $T_1 \approx S_0$ и деградации первого возбужденного состояния $S_1 \approx S_0$. Рассмотрим фотофизические процессы в красителях при возбуждении излучением Ti-Sa-лазера.

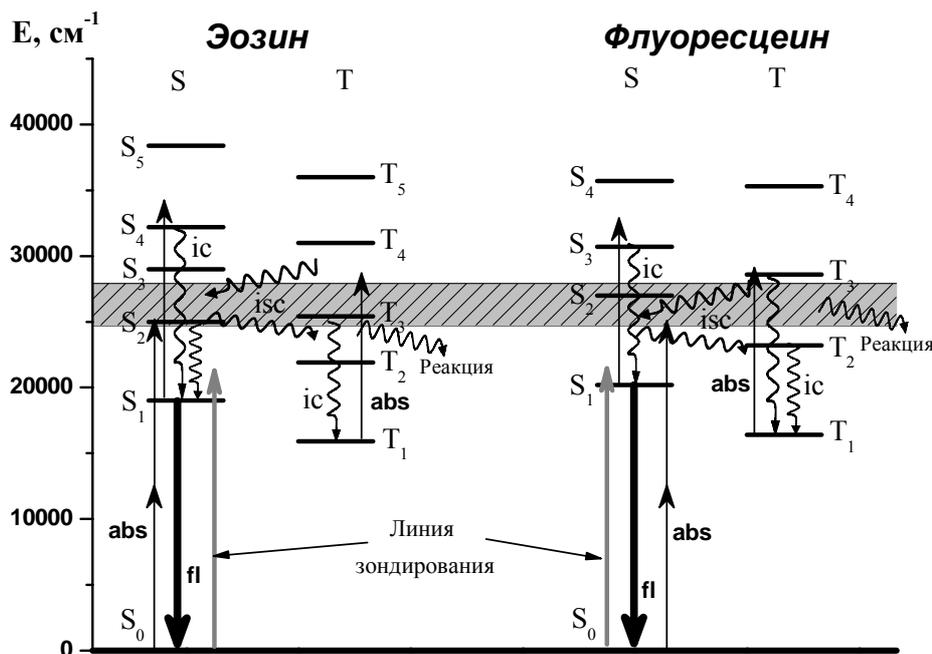


Рис. 6. Энергетическая схема молекул эозина и флуоресцеина: *abs* – поглощение, *fl* – флуоресценция, *ic* – внутренняя конверсия, *isc* – интеркомбинационная конверсия, *реакция* – фотохимическая модификация красителя, *линия зондирования* – излучение аргонового лазера на длине волны 468 нм

Широкополосное (до 3200 см^{-1}) импульсное излучение титанат-сапфирового лазера поглощается на двухфотонном электронно-колебательном переходе S_0-S_n . Центр полосы лежит на частоте 26320 см^{-1} . Эта полоса перекрывает группу электронно-колебательных состояний между уровнями S_1 и S_2 молекул эозина или флуоресцеина. На рис.6 видно, что полоса возбуждения эквивалентна также электронно-колебательным состояниям триплетных уровней T_2 и T_3 эозина и уровня T_2 флуоресцеина.

При частоте следования импульсов возбуждения (90 МГц) пауза между соседними импульсами равна $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. Оценки показывают, что к моменту действия каждого последующего импульса относительная населённость синглетного состояния S_1 , созданная предыдущим импульсом, снижается до значения $7 \cdot 10^{-2}$ в случае флуоресцеина и до значения $8 \cdot 10^{-4}$ в случае эозина. Следовательно, за время жизни флуоресцентного состояния (у флуоресцеина в воде $\tau_f = 4,2 \text{ нс}$ [14], у эозина в воде $\tau_f = 1,4 - 1,7 \text{ нс}$ [15,16], в желатине $\tau_f = 2,2 \text{ нс}$ [9]) остаточная населённость уровня S_1 флуоресцеина не иссякает и возможное заселение в однофотонном $S_1 - S_n$ - переходе его высших возбуждённых синглетных состояний становится предпочтительнее, чем аналогичных состояний эозина. В случае же эозина более вероятной является интеркомбинационная конверсия в T_3, T_2, T_1 - состояния. Действительно, квантовый выход интеркомбинационной конверсии S_1-T_1 эозина - $\phi = 0,6 - 0,7$ [8,], а флуоресцеина - $\phi = 0,032$ [12,13]. За интеркомбинационной конверсией следует заселение высших триплетных состояний за счёт $T_1 - T_n$ поглощения. Часть населенности высших триплетных состояний эозина возвращается в систему синглетных уровней путем обратной интеркомбинационной конверсии, однако отток населенности по этому каналу меньше чем приток [17]. Таким образом, в молекулах исследуемых красителей формируется довольно сложная кинетическая схема фотофизических процессов. Однако наиболее вероятным состоянием, где может происходить накопление населенности при импульсно-периодическом возбуждении, является первое триплетное состояние T_1 (преимущественно эозина). Этому способствует большое время жизни состояний T_1 , малое значение интенсивности насыщения, высокий квантовый выход интеркомбинационной конверсии и малое время жизни высоковозбужденных триплетных состояний.

Оценим импульсную населённость состояния S_1 в процессе двухфотонного поглощения [18]. В предположении гауссовой формы импульса и средней мощности лазера 300 мВт мощность P_0 в максимуме импульса равна $2,43 \cdot 10^{23} \text{ фотон} \cdot \text{с}^{-1}$, а полное число фотонов в импульсе

$$N = 1,065 \cdot P_0 \cdot \tau_{1/2} = 12,5 \cdot 10^9 \text{ фот.} \quad (2)$$

где $\tau_{1/2}$ - длительность импульса на половине высоты.

Число фотонов, поглощённых в двухфотонном переходе

$$N_{2ph} = 0,5 \cdot N \cdot F \cdot S \cdot \delta_\lambda \cdot C \cdot L, \quad (3)$$

где F – интенсивность в импульсе, $\text{фотон} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; δ_λ – сечение двухфотонного поглощения, $\text{см}^{-4} \cdot \text{с} \cdot \text{фотон}^{-1} \cdot \text{молек.}^{-1}$; S – параметр степени корреляции фотонов; C – концентрация, см^{-3} ; L – длина пути света в образце, см . При значении $\delta_\lambda = 50$ ГМ, примерно одинаковом для эозина и флуоресцеина [19], диаметре пятна фокусировки 100 $\mu\text{м}$, толщине плёнки 10 $\mu\text{м}$, интенсивности в импульсе $3,3 \cdot 10^{27} \text{ фотон} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в состоянии S_1 формируется импульсная населённость, равная $5,8 \cdot 10^{12} \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-3}$.

В состоянии T_1 эозина через канал интеркомбинационной конверсии переходит населённость $4,0 \cdot 10^{12} \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-3}$. При частоте следования импульсов 90 МГц скорость накачки первого триплетного состояния будет равна $3,6 \cdot 10^{20} \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, и в нем в течение времени жизни ($2,96 \cdot 10^{-3}$ с [9]) сформируется населённость $1,1 \cdot 10^{18} \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-3}$ (без учета потерь на фосфоресценцию, тушение, триплет–триплетное поглощение). Такое значение населённости соответствует (по порядку величины) наблюдаемому изменению оптической плотности $\Delta D \approx 0,1$ на длине волны зондирования при условии, что сечение однофотонного поглощения $\sigma \sim 10^{-16} \text{ см}^2$. Возникает вопрос, что может вызвать такое поглощение.

Рассмотрим наиболее вероятные варианты интерпретации событий, воспользовавшись спектрами поглощения плёночных образцов эозина и флуоресцеина, изображенными на рис.7, где стрелкой показано положение длины волны линии зондирования.

Раствор эозина

Известно, что при облучении твёрдых растворов эозина непрерывным лазерным излучением в полосе поглощения оптическая плотность уменьшается из-за фотовосстановления [5, 7]. В условиях настоящего эксперимента оптическая плотность на длине волны зондирования возрастает. Учитывая тот факт, что отношение сечений поглощения на длинах волн линии зондирования и в максимуме $\sigma_{468\text{нм}}/\sigma_{525\text{нм}} = 0,15$ (рис.7), а сечение в максимуме спектра равно $5,4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, наблюдаемое возрастание оптической плотности может быть результатом конкуренции двух процессов: увеличения концентрации “фотопродукта” с большим сечением поглощения и убыли концентрации исходного красителя за счет обесцвечивания, которое плохо детектируется из-за малого значения сечения поглощения ($0,81 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2 \cdot \text{молек.}^{-1}$).

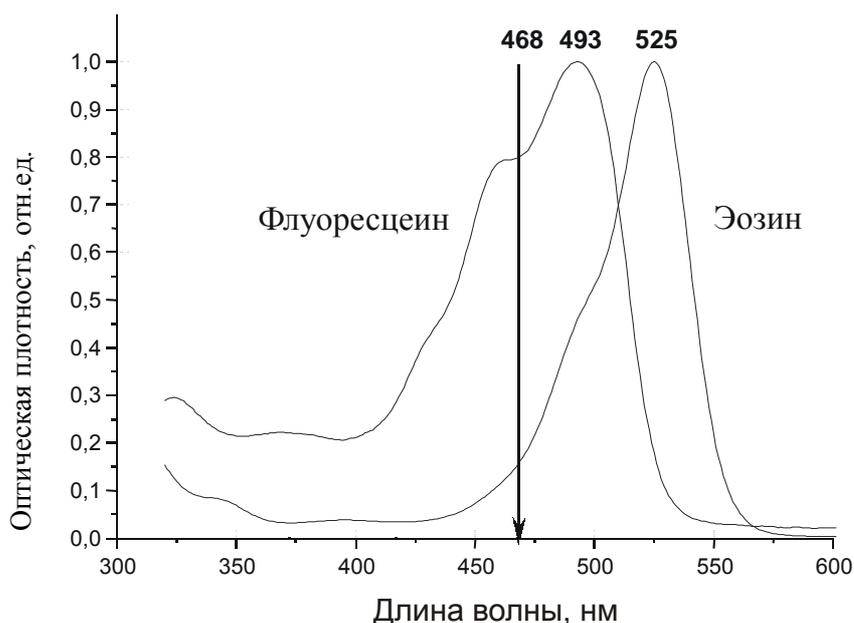


Рис. 7. Спектры поглощения флуоресцеина и эозина в желатиновой матрице ($C = 3\%$)

Что в данном случае может выступать в качестве “продукта”? Так как эозин относится к красителям с большим выходом триплетного состояния и низким значением интенсивности насыщения ($0,6 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ [20]; $0,85 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ [21]), можно считать, что в режиме квазинепрерывного облучения образца поддерживается квазистационарная концентрация молекул в состоянии T_1 . Следовательно, наиболее вероятным первичным “продуктом”, поглощающим на длине волны зондирования, является эозин в триплетном состоянии. По данным работы [8], сечение триплет–триплетного поглощения на длине волны 468 нм составляет $6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$. Реально оно несколько меньше при учёте сдвига спектра эозина в желатине относительно его раствора в метаноле. Не исключено, что на длине волны зондирования детектируются также промежуточные продукты фотолиза [22]. Отношение населённости состояния T_1 эозина за время экспозиции (рис.4) к начальной концентрации в основном состоянии равняется 0,30. Скорость фотомодификации эозина при значении произведе-

денция сечения триплет–триплетного поглощения на толщину образца, равного $\sigma \cdot L = 6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3$, составляет $V_{\text{фм}}^{\text{эоз.}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ М} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Раствор флуоресцеина

Уменьшение оптической плотности образцов флуоресцеина на длине волны линии зондирования в процессе облучения связано с распадом населённости основного состояния S_1 . Действительно, длина волны линии зондирования попадает в интенсивное коротковолновое крыло спектра поглощения, сечение поглощения, вычисленное из значения молярного коэффициента экстинкции [11], равно $1,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Отношение населённости состояния S_0 флуоресцеина, сформировавшейся за время экспозиции (рис.5), к начальной его концентрации равняется 0,02. Населённость триплетного состояния T_1 не велика из-за малого значения квантового выхода интеркомбинационной конверсии. Оценим среднюю скорость фотомодификации флуоресцеина, преобразовав изменение оптической плотности в изменение концентрации, приняв во внимание значение $\sigma \cdot L = 1,2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$ и формулу (1):

$$\Delta C(t) = \Delta C_0 + A_1 \cdot e^{(-\alpha t)},$$

где значения параметров равны: $\Delta C_0 = -(1,38 \pm 0,02) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $A_1 = (1,37 \pm 0,02) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\alpha = (1,44 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Тогда средняя скорость фотомодификации флуоресцеина за время экспозиции составляет $\overline{V_{\text{фм}}^{\text{фл.}}} = 1,43 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Выполненные эксперименты не позволяют выявить структуру продуктов фотолиза эозина и флуоресцеина в желатиновой матрице, но дают возможность определить эффективные константы скорости фотопревращения, а также оценить квантовый выход “фотопродуктов” исследованных красителей. Действительно, если учесть, что значения сечений двухфотонного поглощения эозина и флуоресцеина близки, что геометрические и временные условия облучения образцов излучением титанат-сапфирового лазера практически одинаковы, и ввести коррекцию на различие средней мощности в каждом из экспериментов, то оценка, квантовых выходов “фотопродуктов” красителей дает: для эозина – $1,8 \cdot 10^{-5}$, а для флуоресцеина – $1,6 \cdot 10^{-6}$. Отношение скоростей фотомодификации эозина и флуоресцеина равно $V_{\text{фм}}^{\text{эоз.}} / \overline{V_{\text{фм}}^{\text{фл.}}} = 9,3$.

Таким образом, если оценивать результат фотопревращения исследованных красителей по изменению населённости в состоянии S_0 флуоресцеина и в состоянии T_1 эозина по отношению к их начальной концентрации в основном состоянии, то фотомодификация эозина через триплетные состояния эффективней более чем на порядок.

Заключение

Исследована кинетика фотопревращений растворов красителей эозина и флуоресцеина в твердой желатиновой матрице в поле импульсного излучения лазера на титанате сапфира. Найдено, что облучение образцов в непрерывном режиме генерации лазера не изменяет их оптической плотности. Действие импульсного излучения приводит к двухфотонному возбуждению красителей, образованию и накоплению “фотопродуктов”. Выбор длины волны регистрации пропускания образцов, расположенной в полосе поглощения флуоресцеина и на краю полосы поглощения эозина, позволил разграничить процессы накопления “фотопродукта” эозина и убыли концентрации флуоресцеина в его основном электронном состоянии. Определены эффективные скорости фотомодификации эозина $V_{\text{фм}}^{\text{эоз.}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ М} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и флуоресцеина $\overline{V_{\text{фм}}^{\text{фл.}}} = 1,43 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Оценка квантовых выходов фотомодификации исследованных красителей показала, что в случае эозина этот процесс на порядок эффективней.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы “Интеграция науки и высшего образования в России на 2002–2006 годы”, контракт № 30389,30390/1393

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mertz J. Molecular photodynamics involved in multiphoton excitation fluorescence microscopy // Eur. Phys. J. D – 1998. – V. 3. – P. 53–66.
2. Dittrich P.S., Schwille P. Photobleaching and stabilization of fluorophores used for single-molecule analysis with one- and two-photon excitation // Appl. Phys. B – 2001. – V. 73. – P. 829–837.
3. Саркисов О.М. Фемтохимия / О.М. Саркисов, С.Я. Уманский // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 6 – С. 515–537.
4. Szykh A.G., Slusareva E.A. Dichromatic laser photolysis of eosin in solid gelatinous matrix // Proc. of SPIE. – 2004. – V. 5483. – P. 147–151.

5. Воробьев А.А. Образование светоиндуцированных решеток в жестком растворе эозина К в желатине / А.А. Воробьев, С.А. Колчанова, А.Г. Сизых и др. // Квантовая электроника. – 1992. – Т. 19. – № 3. – С. 304–307.
6. Сизых А.Г. Фотоиндуцированные процессы в твердых полимерных растворах красителей в интерференционном поле лазерного излучения / А.Г. Сизых, Е.А. Тараканова // Квантовая электроника. – 1998. – Т. 25. – № 12. – С. 1126–1130.
7. Сизых А.Г. Лазериндуцированное восстановление растворенного в полимере красителя с высоким выходом триплетных состояний / А.Г. Сизых, Е.А. Тараканова, Л.Л. Татарина // Квантовая электроника. – 2000. – Т. 30. – № 1. – С. 40–44.
8. Gratz H., Penzkofer A. Triplet–triplet absorption of some organic molecules determined by picosecond laser excitation and time delayed picosecond light continuum probing // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1999. – V. 127. – P. 21–30.
9. Lam S.K., Lo D. Time-resolved spectroscopic study of phosphorescence and delayed fluorescence of dyes in silica-gel glasses // Chem. Phys. Lett. – 1997. – V. 281. – P. 35–43.
10. Мак-Глинн С. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния / С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. – М.: Мир, 1972.
11. Sjöback R., Nygren J., Kubista M. Absorption and fluorescence of fluorescein // Spectrochimica Acta Part A. – 1995. – V. 51. – L7–L21.
12. Soep B., Kellmann A., Martin M., Lindqvist L. Study of triplet quantum yields using a tunable dye laser // Chem. Phys. Lett. – 1972. – V. 13. – P. 241–244.
13. Martin M.M. Hydrogen bond effects on radiationless electronic transitions in xanthene dyes // Chem. Phys. Lett. – 1975. – V. 35. – № 1. – P. 105–111.
14. Magde D., Wong R., Seybold P.G. Fluorescence quantum yields and their relation to lifetimes of rhodamine 6G and fluorescein in nine solvents: improved absolute standards for quantum yields // Photochem. photobiol. 2002. – V. 75. – №4. – P. 327–334.
15. Fleming G.R., Knight A.W.E., Morris J.M., Morrison R.J.S., and Robinson G.W. Picosecond fluorescence studies of xanthene dyes // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – V. 99. – № 13. – P. 4306–4311.
16. Fleming G.R., Morris J.M., and Robinson G.W. Direct observation of rotational diffusion by picosecond spectroscopy // Chem. Phys. – 1976. – V. 17. – P. 91–100.
17. Летута С.Н. Триплет–синглетная интеркомбинационная конверсия в многоатомных молекулах / С.Н. Летута // Вестник ОГУ. – 2002. – № 5. – С. 88–91.
18. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия / под ред. Д. Клайджера. – М.: Мир, 1986.
19. Gerasimova M.A., Meshalkin Yu.P., Szykh A.G. Two-photon excitation action cross-section of xanthene dyes. В печати.
20. Silberberg Y., Bar-Joseph I. Low power phase conjugation in thin films of saturable absorbers // Opt. Commun. – 1981. – V. 39. – P. 265–268.
21. Buettner A.V. Flash photolysis in thin films of gelatin and other polymers // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68. – P. 3253–3259.
22. Чибисов А.К. Элементарные фотопроцессы в окислительно-восстановительных превращениях красителей / А.К. Чибисов, А.В. Карякин // В кн. Молекулярная фотоника. – Л.: Наука, 1970. – С. 231–244.

**THE INFLUENCE OF TI-SA-LASER RADIATION ON SOLID SOLUTIONS
OF XANTHENE DYES IN GELATIN**

R.A. Makarov, Yu.P. Meshalkin, A.G. Szykh

The experimental research of kinetics of gelatinous fluorescein and eosin solutions photoupdating in a field pulse (50 fs) radiation of the Ti-Sa-laser is executed. It is shown, that at close meanings of speeds two-photon absorption of these dyes the quantum output of photoupdating eosin through excited triplet states on the order is higher, than a fluorescein, which phototransformation goes mainly with participation singlet excitations.