

ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРА УШИРЕНИЯ  
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ РАСТВОРОВ  
ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙА. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова  
и И. О. Старобогатов

Исследования спектра просветления растворов полиметиновых красителей, возбуждаемых мощным излучением малой спектральной ширины, продемонстрировали широкополосный характер просветления. В случае молекул, для которых времена жизни возбужденного состояния близки к времени релаксации пространственной ориентации, обнаружен дихроизм просветления. Обсуждается вопрос о характере уширения нижнего энергетического состояния молекул полиметиновых красителей.

Способность растворов сложных органических молекул — красителей к нелинейному поглощению и к генерации вынужденного излучения привлекала к этим системам большое внимание. В частности, весьма актуальным стал вопрос о природе уширения их энергетических состояний, что привело к появлению значительного числа работ на эту тему. Все эти работы можно разбить на три группы: в первой исследуется нелинейное поглощение растворов красителей, во второй — спектрально-кинетические закономерности их генерации и в третьей — спектры генерации лазеров, пассивный затвор резонатора которых, выполненный на основе раствора красителя, открывался излучением второго лазера. Обзор работ в этой области, опубликованных до 1968 г., дан в [1, 2]. В работах [3-5] исследовано движение во времени спектра генерации красителей и сделано предположение, что наблюдаемые явления объясняются медленной релаксацией по колебательным подуровням состояний. Работы [6, 7] продемонстрировали однородный характер уширения верхнего состояния. В работах третьей группы [1, 8] найдено, что в спектре генерации лазера, пассивный затвор которого открывается вторым лазером, всегда присутствуют длины волн, генерируемые управляющим лазером. Этот эффект объясняется появлением «дырки» в спектре поглощения красителя — затвора. Первое, и по нашим сведениям, единственное непосредственное доказательство образования «дырки» представлено в работе [9].<sup>1</sup> В этой работе обнаружено, что при возбуждении метанолового раствора криптоцианина излучением рубинового лазера (плотность мощности возбуждения до 60 Мвт/см<sup>2</sup>) появляется провал в полосе поглощения шириной менее 40 см<sup>-1</sup>. В работе [11] косвенным методом установлено, что нижний предел ширины этого провала порядка 1 см<sup>-1</sup>.

В нашей работе сделана попытка оценить ширину провала в спектре поглощения полиметиновых (цианиновых) красителей, появляющегося при воздействии мощного лазерного излучения. Схема установки изображена на рис. 1. Излучение рубинового лазера, работающего в режиме монопulses (энергия импульса 0.3 Дж, длительность 30 нсек.), расщеплялось на два пучка. Пучок I возбуждал генерацию лазера I на растворе

<sup>1</sup> Работа [10] является кратким изложением результатов [9].

полиметинового красителя, в резонаторе которого стоял интерферометр Фабри—Перо, позволяющий сужать (до  $\sim 1.5$  нм) и перестраивать спектр генерации. Излучение этого лазера с помощью цилиндрической линзы фокусировалось на образец. Высота области возбуждения составляла 1 мм, ширина 5 мм. Образец зондировался излучением второго лазера на красителе, который возбуждался пучком II. Полуширина спектра генерации лазера II составляла  $6 \div 10$  нм (использовались растворы различных красителей). Излучение лазера II ослаблялось нейтральными светофильтрами. Сечение зондирующего пучка имело ширину 3 мм и высоту около 12 мм (рис. 1, в). Расстояния от рубинового лазера до образца были равны для обоих направлений (I и II). Угол между возбуждающим и зондирующим пучками

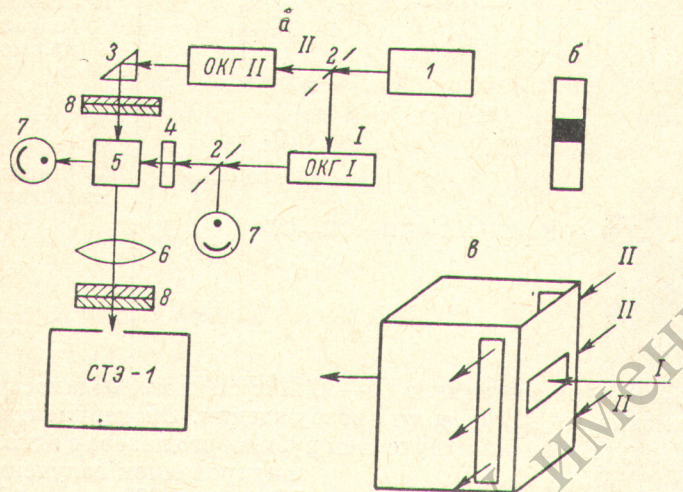


Рис. 1. Схема установки (а), изображение на входной щели спектрографа (б) и схема возбуждения и зондирования образца (в).

а: 1 — лазер на рубине, работающий в режиме гигантского импульса, 2 — делители излучения, 3 — поворотная призма, 4 — цилиндрическая линза, 5 — образец, 6 — сферическая линза, 7 — фотоэлементы Ф-5, 8 — нейтральные светофильтры, ОКГ I и ОКГ II — лазеры на красителях.

составлял  $90^\circ$ . Линза 6 проектировала изображение выходного окна кюветы с исследуемым раствором на входную щель спектрографа СТЭ-1 дисперсия  $12.8 \text{ \AA}/\text{мм}$ . Вид изображения на входной щели показан на рис. 1, б. Эта схема позволяла одновременно регистрировать прозрачность невозбужденного и возбужденного раствора, причем импульсы зондирующего и возбуждающего излучений были практически одинаковы по длительности и совпадали во времени. Фотоэлементы типа Ф-5 7 с интегрирующей RC цепочкой и осциллографы с памятью типа С1-29 позволяли оценить просветление образца на длине волны возбуждения. Объектами исследования служили этаноловые растворы полиметиновых красителей, формулы которых приведены в таблице. Концентрация растворов выбиралась таким образом, чтобы прозрачность невозбужденного раствора на длине волны зондирования составляла  $30 \div 50\%$ .

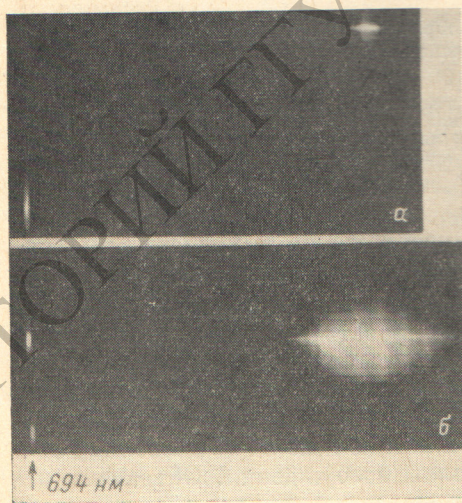
Спектрограммы, полученные в случае, когда  $\lambda_{\text{возб.}}$  попадала примерно в центр полосы зондирующего излучения, показали, что ни в одном из перечисленных красителей не наблюдается никаких особенностей в области  $\lambda_{\text{возб.}}$ : красители просветлялись практически равномерно в пределах всей полосы зондирующего света, ширина которой была приблизительно на порядок больше ширины спектра возбуждающего излучения (рис. 2). Таким образом, для всех красителей, приведенных в таблице, включая криптоцианин (№ 2), не было обнаружено появление ожидаемого провала в спектре поглощения. В этих экспериментах плотность мощности возбу-

№ п.п.	Структурная формула	Наименование
1		133, 1'3'3'-Гексаметилиндотрикарбоцианиниодид
2		11'-Диэтил 44'-карбоцианиниодид (криптоцианин)
3		33'-Диэтил 11-метилтрикарбоцианиниодид

ждающего излучения составляла  $10 \div 30$  Мвт/см<sup>2</sup> и наблюдалось значительное просветление на длине волны возбуждения. Эксперименты по возбуждению красителей № 1 и 2 излучением рубинового лазера с одновременным зондированием излучением лазера

II ( $\lambda_{\text{зонд.}} = 720$  нм,  $\Delta\lambda_{\text{зонд.}} = 10 \div 12$  нм) показали, что интенсивное просветление наблюдается и на расстоянии  $\sim 25$  нм от  $\lambda_{\text{возб.}}$  (рис. 3, а). Таким образом, полученные результаты противоречат результатам работы [9]. Возможно, эта разница связана с тем, что в нашей работе векторы поляризации зондирующего и возбуждающего излучений были параллельны, а в работе [9], судя по тексту, использовалось неполяризованное зондирующее излучение. Как известно [12], время разворота молекул в маловязких растворах составляет величину  $10^{-10} \div 10^{-11}$  сек., а время жизни возбужденного состояния криптоцианина в метаноле имеет тот же порядок величины ( $2 \cdot 10^{-11}$  сек., согласно [13]). Близость этих величин позволяет предположить, что для регистрации просветления не безразлична ориентация поляризации зондирующего света.

Рис. 2. Спектр возбуждающего излучения (а) и спектрограмма характера просветления раствора криптоцианина при возбуждении (б).



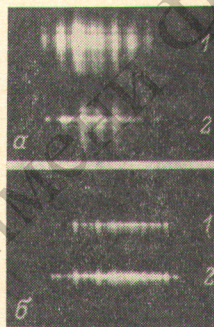
Действительно, можно составить систему уравнений баланса для случая возбуждения линейно поляризованным светом ансамбля двухуровневых осцилляторов, ориентированных по трем координатным осям. В системе учитываются только спонтанные релаксации возбужденных состояний и релаксации ориентации осцилляторов.

$$\left. \begin{aligned} \dot{n}_x &= -an_x + \frac{n'_x}{\tau} + \frac{n_y + n_z - 2n_x}{\tau_n}, \\ \dot{n}'_x &= an_x - \frac{n'_x}{\tau} + \frac{n'_y + n'_z - 2n'_x}{\tau_n}, \\ \dot{n}_y &= \frac{n_x + n_z - 2n_y}{\tau_n} + \frac{n'_y}{\tau}, \\ \dot{n}'_y &= \frac{n'_x + n'_z - 2n'_y}{\tau_n} - \frac{n'_y}{\tau}, \\ \dot{n}_z &= \frac{n_x + n_y - 2n_z}{\tau_n} + \frac{n'_z}{\tau}, \\ n_0 &= n_x + n_y + n_z + n'_x + n'_y + n'_z. \end{aligned} \right\} (1)$$

Здесь  $n_{x,y,z}$  — населенности основных, а  $n'_{x,y,z}$  — возбужденных состояний;  $\tau_x = \tau_y = \tau_z = \tau$  — время жизни в возбужденном состоянии;  $\tau_x^n = \tau_y^n = \tau_z^n = \tau^n$  — время релаксации ориентации;  $\alpha$  — параметр накачки. Начальные условия при  $t=0$ :  $\alpha=0$ ,  $n_x = n_y = n_z = n_0/3$ ;  $n'_{x,y,z} = 0$ . Поляризация возбуждающего излучения совпадает с осью  $x$ , таким образом, можно положить  $n_y = n_z$  и  $n'_y = n'_z$ .

Рис. 3. Спектрограмма зондирующего света ( $\lambda_{\max} \approx 718$  нм,  $\Delta\lambda_{\text{зонд.}} \approx 15$  нм), прошедшего через образец при  $E_{\text{зонд.}} \parallel E_{\text{возб.}}$  (а) и спектрограмма зондирующего света ( $\lambda_{\max} \approx 718$  нм,  $\Delta\lambda_{\text{зонд.}} \approx 15$  нм), прошедшего через возбужденный образец ( $\lambda_{\text{возб.}} = 694.3$  нм) (б).

$\alpha$ : 1 — невозбужденный образец, 2 — образец, возбужденный излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 694.3$  нм. б: 1 —  $E_{\text{зонд.}} \perp E_{\text{возб.}}$ , 2 —  $E_{\text{зонд.}} \parallel E_{\text{возб.}}$ . Образец — криптоцианин в этаноле.



Решение системы (1) для стационарного случая в предположении, что возбуждение осуществляется  $\Pi$ -образным импульсом длительностью много больше  $\tau$  и  $\tau_n$ , имеет вид

$$\left. \begin{aligned} n_{y,z} &= \frac{n_0}{3} \frac{2\tau + (1+3a)}{\alpha\tau(1+a) + (1+3a)}, \\ n_x &= \frac{n_0}{3} \frac{1+3a}{\alpha\tau(1+a) + (1+3a)}, \end{aligned} \right\} (2)$$

где  $a = \tau/\tau_n$ .

Анализ выражений (2) показывает, что при достаточно больших накачках ( $\alpha\tau \geq 1$ ) определяющим параметром является  $a$ . При  $a \leq 1$  получается существенная разница между  $n_x$  и  $n_{y,z}$  ( $n_x < n_{y,z}$ ). В случае  $a \gg 1$  независимо от накачки  $n_x = n_{y,z}$ . Таким образом, при определенных условиях должна наблюдаться существенная разница в коэффициентах поглощения возбужденных красителей при различных ориентациях поляризации зондирующего излучения относительно поляризации возбуждающего излучения. Эти выводы согласуются с экспериментальными результатами работы [9]: в метаноловом растворе криптоцианина  $a \leq 1$  и возможно появление «провала» в спектре поглощения, в то же время фталоцианинов ( $\tau \approx 10^{-8}$  сек.)  $a \gg 1$  и регистрируется просветление по всему спектру поглощения.

Для проверки этих оценок были проведены эксперименты по сопоставлению поляризационных зависимостей просветления этаноловых растворов криптоцианина и красителя № 1, отличающихся по временам релаксации возбужденного состояния на два порядка. Образец возбуждался линейно поляризованным излучением ( $\lambda_{\text{возб.}} = 694.3$  нм, плотность мощности возбуждения до 200 Мвт/см<sup>2</sup>), вектор  $E$  которого был перпендикулярен направлению распространения пучка зондирующего света.

Между образцом и щелью спектрографа помещался кристалл исландского шпата, разделяющий в пространстве зондирующее излучение на два луча со взаимно перпендикулярными поляризациями, одна из которых совпадала с поляризацией возбуждающего излучения. При этом на пластинке одновременно регистрировались степени просветления для двух поляризаций зондирующего излучения за один импульс накачки. Оказалось, что в случае криптоцианина (рис. 3, б) при мощности возбуждения до 60 Мвт/см<sup>2</sup> ( $\alpha\tau \approx 2$ ) наблюдается сильное просветление раствора при  $E_{\text{зонд.}} \parallel E_{\text{возб.}}$  и практическое отсутствие просветления при  $E_{\text{зонд.}} \perp E_{\text{возб.}}$ . При мощностях возбуждения больше 60 Мвт/см<sup>2</sup> наблюдается заметное просветление и для  $E_{\text{зонд.}} \perp E_{\text{возб.}}$ , что возможно связано с ростом вероятности возбуждения молекул, осцилляторы которых ориентированы под



Рис. 4. Спектрограмма зондирующего света ( $\lambda_{\text{max}} \approx 718$  нм,  $\Delta\lambda_{\text{зонд.}} \approx 15$  нм), прошедшего через возбужденный образец ( $\lambda_{\text{возб.}} = 694.3$  нм).

1 —  $E_{\text{зонд.}} \perp E_{\text{возб.}}$ , 2 —  $E_{\text{зонд.}} \parallel E_{\text{возб.}}$ . Образец — краситель №1 в этаноле.

большим углом к вектору  $E_{\text{возб.}}$ . Для красителя №1 ( $\tau = 1.2 \cdot 10^{-9}$  сек. [14], т. е.  $a \gg 1$ ) при мощностях возбуждения в диапазоне от 4 до 60 Мвт/см<sup>2</sup> наблюдается одинаковое просветление в обеих поляризациях зондирующего света (рис. 4). Эти эксперименты показывают, что при использованных в [9] мощностях возбуждения просветление метанолового раствора криптоцианина должно в значительной степени определяться взаимной ориентацией  $E_{\text{зонд.}}$  и  $E_{\text{возб.}}$ . Использование неполяризованного зондирующего света может внести заметную ошибку, особенно если спектральный регистрирующий прибор изменяет отношение интенсивностей компонент с различной поляризацией.

Изложенное выше позволяет сделать вывод об однородном уширении нижнего состояния полиметиновых красителей. Как упоминалось выше, одним из косвенных подтверждений появления неравновесного распределения молекул в нижнем состоянии красителей были эксперименты по исследованию движения во времени спектра генерации. Однако, как предполагается в [15] и как подтверждено в [16], это явление удовлетворительно объясняется процессами, связанными с триплет-триплетным поглощением полиметиновых красителей.<sup>2</sup> Что касается экспериментов с двумя лазерами [1, 8], то они проводились с растворами фталоцианинов, т. е. не имеют непосредственного отношения к исследуемым веществам. Как показано в [9, 18], в этих растворах наблюдается широкополосное просветление, с другой стороны, результаты [1, 8] толкуются с точки зрения очень узкой «дырки». По-видимому, для окончательных выводов требуются дополнительные исследования.

#### Литература

- [1] M. Hercher, W. Chu, D. Stockman. IEEE, QE-4, 954, 1968.
- [2] М. Басс, Т. Дейч, М. Вебер. Усп. физ. наук, 105, 521, 1971.
- [3] M. Bass, J. Steinfield. IEEE, QE-4, 53, 1968.
- [4] W. Gibbs, H. Kellor. IEEE, QE-4, 293, 1968.
- [5] Б. С. Непорент, В. Б. Шилов. Опт. и спектр., 30, 1074, 1971.
- [6] M. Bass, T. Deutsch. Appl. Phys. Lett., 11, 80, 1967.
- [7] B. Soffer, B. McFarland. Appl. Phys. Lett., 10, 226, 1967.
- [8] B. Soffer, B. McFarland. Appl. Phys. Lett., 8, 166, 1966.
- [9] M. Spaeth, W. Sooy. J. Chem. Phys., 48, 2315, 1968.
- [10] M. Spaeth, W. Sooy. IEEE, QE-2, 9c-7, 1966.

<sup>2</sup> В работах [16, 17]  $T-T$ -поглощение криптоцианина найдено только для глицеринового раствора и не проявилось в этаноловом растворе. Однако нами обнаружено, что при очень больших накачках наблюдается потемнение этанолового раствора криптоцианина в области  $T-T$ -поглощения.

- [11] C. Guillianio, J. Hess. Appl. Phys. Lett., 9, 196, 1966.
- [12] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, стр. 160. Изд. «Наука», Л., 1967.
- [13] M. Duguau, J. Hansen. Opt. Commun., 1, 254, 1969.
- [14] А. М. Бонч-Бруевич, Н. М. Зацепина, Т. К. Разумова, Г. М. Рубанова, И. Ф. Тупицын, В. Н. Шувалова. Опт. и спектр., 28, 100, 1970.
- [15] G. Farmer, B. Huth., J. Taylor, M. Kagan. Appl. Phys. Lett., 12, 136, 1968.
- [16] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, Г. М. Рубанова. Опт. и спектр., 32, 362, 1972.
- [17] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, Г. М. Рубанова. Опт. и спектр., 34, 305, 1973.
- [18] F. Gires. J. de Phys., 30, 209, 1969.

Поступило в Редакцию 6 марта 1972 г.

---

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорини