

НАВЕДЕННОЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРА КРАСИТЕЛЯ ВСЛЕДСТВИЕ ДИХРОИЗМА ПРОСВЕТЛЕНИЯ

А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова и И. О. Старобогатов

Исследовано наведенное двулучепреломление растворов красителей, связанное с дихроизмом просветления, возникающее при воздействии линейно поляризованного излучения большой интенсивности. Критерием возможности наблюдения эффекта является величина отношения времени жизни возбужденного состояния молекулы и времени релаксации ее пространственной ориентации. Измеренное в эксперименте значение разности коэффициентов преломления $7 \cdot 10^{-6}$ соответствует разности хода $\lambda/13$ на длине пути 1 см.

Ранее сообщалось о наблюдении дихроизма просветления растворов красителей при возбуждении импульсом поляризованного лазерного излучения наносекундной [1] и пикосекундной [2] длительности. Дихроизм просветления обусловлен различной неравновесной населенностью верхних и нижних состояний молекул, различно ориентированных относительно вектора поляризации возбуждающего излучения.

Как известно, с населенностью состояний связана не только мнимая, но и вещественная часть показателя преломления

$$n - 1 = \frac{e^2}{2\pi m c^2} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{k=i+1}^{\infty} \frac{\lambda^2 \lambda_{ki}^2}{\lambda^2 - \lambda_{ki}^2} N_i f_{ik} \left(1 - \frac{N_k g_i}{N_i g_k} \right), \quad (1)$$

k и i относятся к двум любым стационарным состояниям (k — верхнее), λ_{ki} — длина волны перехода $k \rightarrow i$, f_{ik} — сила осциллятора, N_i и N_k — населенности i - и k -состояний, g_i и g_k — факторы вырождения i - и k -состояний. Поэтому анизотропия пространственного распределения возбужденных и невозбужденных молекул должна проявляться в наведенном двулучепреломлении раствора красителя при воздействии на него достаточно мощного линейно-поляризованного излучения.

Для получения выражения разности коэффициентов преломления Δn необходимо знать зависимости населенностей основного и возбужденного состояний красителя от интенсивности возбуждающего излучения и угла между вектором E возбуждающего излучения и осью молекулы. Решение последней задачи при учете конечной вероятности релаксации пространственной ориентации молекул, которые аппроксимируются линейными осцилляторами, получено в [4, 5]. При этом результат работы [4] пригоден лишь для малых населенностей возбужденного состояния.

Воспользуемся аналитическим выражением для населенности основного состояния, полученным в [5], при использовании модели скачкообразной релаксации пространственной ориентации молекул-осцилляторов на большие углы

$$\left. \begin{aligned} N(\theta) &= N\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right)(1 + \sigma IT_{1r} \cos^2 \theta)^{-1}, \\ N\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right) &= \left\{ 1 + \frac{\tau}{T_{1r}} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{\sigma IT_{1r}} \operatorname{tg} \sqrt{\sigma IT_{1r}}} \right] \right\}^{-1}, \\ T_{1r} &= \tau T_r / (\tau + T_r), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

здесь $N(\theta)$ — относительная населенность основного состояния, θ — полярный угол в сферической системе координат между вектором \mathbf{E} возбуждающего излучения (\mathbf{E} параллелен оси z) и осью осциллятора, σ — сечение поглощения на длине волны возбуждения, I — интенсивность возбуждающего излучения, τ — время жизни возбужденного состояния, T_r — время переориентации молекул.

Разность населенностей основного $N(\theta)$ и возбужденного $N^*(\theta)$ уровней в случае двухуровневой системы

$$N(\theta) - N^*(\theta) = 2N(\theta) - 1. \quad (3)$$

Так как, согласно [1], величина коэффициента преломления $n \sim [N(\theta) - N^*(\theta)]$ (для сложных молекул можно считать $g_i = g_k$), то, используя (1)–(3), получаем выражение для разностей коэффициентов преломления для излучений, распространяющихся вдоль оси y с векторами \mathbf{E} , параллельными осям z и x ,

$$\Delta n = n_z - n_x = \frac{3}{2\pi} \alpha \int_{\Omega} \left[2 \frac{N\left(\theta = \frac{\pi}{2}\right)}{1 + \sigma IT_{1r} \cos^2 \theta} - 1 \right] (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta \cos^2 \varphi) d\Omega, \quad (4)$$

α — коэффициент пропорциональности. В выражении (4) интегрирование по всем телесным углам учитывает вклады от всех хаотически ориентированных в пространстве осцилляторов. После интегрирования получаем

$$\Delta n = \frac{3}{2\pi} \alpha \left[\frac{6\pi}{\sigma IT_{1r}} - \frac{2\pi \operatorname{arctg} \sqrt{\sigma IT_{1r}}}{\sqrt{\sigma IT_{1r}}} \left(1 + \frac{3}{\sigma IT_{1r}} \right) \right] \cdot \frac{1}{1 + \frac{\tau}{T_{1r}} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{\sigma IT_{1r}} \operatorname{tg} \sqrt{\sigma IT_{1r}}} \right]}. \quad (5)$$

Из (5) следует, что величина Δn существенно зависит от соотношения времени жизни возбужденного состояния молекул и времени релаксации их пространственной ориентации, а зависимость Δn от интенсивности излучения имеет плоский максимум и стремится к нулю при неограниченном увеличении интенсивности возбуждения.

Изучение эффекта наведенного двулучепреломления производилось на установке, схема которой приведена на рис. 1. Излучение моноимпульсного рубинового лазера возбуждало исследуемый раствор красителя в кювете 5, расположенной между скрещенными поляризатором Π и анализатором A (использовались призмы Глана). Степень скрещенности была такова, что интенсивность проходящего света составляла порядка $1/200$ от интенсивности падающего излучения. Возбужденный объем кюветы ограничивался диафрагмами и просвечивался зондирующим излучением лазера на растворе красителя, накачка которого производилась излучением того же рубинового лазера. Длина волны и мощность излучения лазера на красителе выбирались такими, чтобы не было заметного усиления зондирующего излучения в возбужденном объеме образца. Измерение энергии импульсов излучения рубинового лазера и импульсов зондирующего излучения на входе Π и выходе A осуществлялось с помощью фотоэлементов с интегрирующими RC цепями с выходом на осциллографы.

В эксперименте измерялось отношение сигналов фотоэлемента на выходе A при возбуждении раствора красителя и без возбуждения при различной ориентации вектора \mathbf{E} зондирующего излучения относительно

ориентации вектора E возбуждающего излучения, различной мощности возбуждающего излучения и различной концентрации исследуемых растворов. При использовании в качестве исследуемой среды этанольного раствора криптоцианина ($\lambda_{\text{логл.}} = 703$ нм, длина кюветы 1 см, концентрация соответствует коэффициенту поглощения на $\lambda_{\text{в}} = 694$ нм, $k_{\text{в}} = 25$ см $^{-1}$) при длине волны зондирующего излучения $\lambda_{\text{з}} = 900$ нм и максимальной накачке ($J = 60$ Мвт/см 2) было получено максимальное увеличение сигнала на выходе A в 14–16 раз, что соответствовало абсолютному значению пропускания 7%. Уменьшение концентрации раствора и мощности накачки снижало величину сигнала на выходе A . При параллельной ориентации Π и A увеличения сигнала на выходе A при возбуждении раствора не происходило, что свидетельствовало о том, что наблюдаемый эффект возникает не из-за усиления в возбужденном растворе, а вследствие двулучепреломления. Подтверждение этого вывода следует также и из исследований

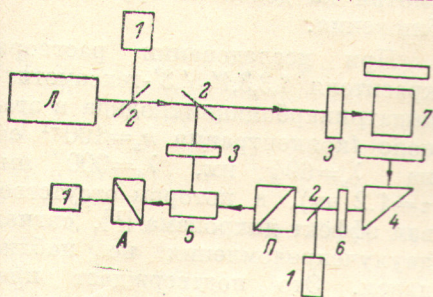


Рис. 1. Схема установки.

L — рубиновый моноимпульсный лазер, 1 — фотоэлемент, 2 — светоделительная пластинка, 3 — цилиндрическая линза, 4 — поворотная призма, 5 — кювета с исследуемым раствором, 6 — полуволновая пластинка, 7 — лазер на красителе, Π — поляризатор (призма Глана), A — анализатор (призма Глана).

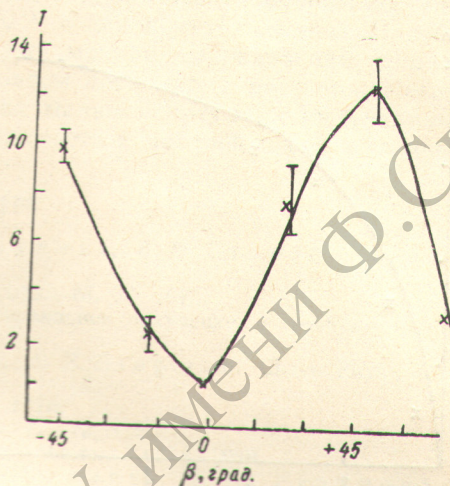


Рис. 2. Зависимость величины сигнала двулучепреломления от угла β между векторами E зондирующего и возбуждающего излучений.

зависимости величины нарастания сигнала на выходе A от угла между векторами E возбуждающего и зондирующего излучений (при скрещенных A и Π), результаты которых приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, максимальный сигнал наблюдается при угле 45° , а минимальный — при нулевом угле, т. е. при параллельной ориентации векторов поляризации. При ориентации вектора E возбуждающего излучения параллельно оси пучка зондирующего излучения сигнал двулучепреломления исчезал. Все перечисленное свидетельствует о том, что возбужденный раствор подобен одноосному кристаллу, оптическая ось которого определяется вектором E возбуждающего излучения. Оценка разности коэффициентов преломления может быть проведена по известной формуле для поляризационных затворов

$$T = \frac{I}{I_0} = \sin^2 2\beta \sin^2 \frac{\pi \Delta n l}{\lambda_{\text{з}}}, \quad (6)$$

где T — пропускание затвора, I_0 — интенсивность зондирующего излучения на входе Π , I — интенсивность зондирующего излучения на выходе A , l — длина кюветы с раствором, $\lambda_{\text{з}}$ — длина волны зондирующего излучения, β — угол между векторами E возбуждающего и зондирующего излучений. Расчеты по (6) дали величину $\Delta n \approx 7 \cdot 10^{-6}$ при максимальном сигнале двулучепреломления. Эта величина соответствует разности хода в кювете длиной 1 см $\Delta n l = (1/13) \lambda_{\text{з}}$.

Сопоставим полученную величину с результатами расчета по выражению (5). Для определения коэффициента пропорциональности α

оценим величину вклада красителя ($n - n_0$) в коэффициент преломления раствора n на длине волн зондирующего излучения, где n_0 — коэффициент преломления растворителя. Такая оценка может быть проведена методом «резонансной окружности» [6] при аппроксимации контура длинноволновой полосы поглощения раствора лорентцовым контуром с параметром Γ , равным $1/2$ полуширины длинноволновой полосы. Для криптоцианина в этаноле расчет в таких приближениях ($\Gamma = 500 \text{ см}^{-1}$) дает величину $\alpha = (n - n_0) = 2.3 \cdot 10^{-5}$ для $\lambda_s = 900 \text{ нм}$. С учетом кинетических параметров этанольного раствора криптоцианина: $\tau = 20 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ [7] и $T_r = 200 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ [2] для максимальной интенсивности возбуждения, использованной нами в экспериментах ($\sigma I T_r = 4$), получена величина $\Delta n = 2.3 \cdot 10^{-5} \cdot 0.5 = 1.2 \cdot 10^{-5}$. Эта

величина удовлетворительно согласуется с экспериментальным результатом, что говорит о том, что использованный нами метод расчета дает правильное по порядку величины значение Δn , несмотря на довольно грубые приближения.

При исследовании раствора красителя 1,3,3,1',3',3'-гексаметилиндатрикарбоданиниодида в этаноле (концентрация $k_b = 100^{-1} \text{ см}$ на $\lambda_b = 694 \text{ нм}$, $\lambda_s = 900 \text{ нм}$, $\tau = 1.2 \text{ нм}$), в котором отсутствовал эффект дихроизма [1], сигнал двулучепреломления не наблюдался. Это подтверждает правильность вывода о связи двулучепреломления раствора именно с дихроизмом просветления. Для проверки влияния эффекта Керра, т. е. наведенного двулучепреломления раствора вследствие ориентации молекул раствора в поле

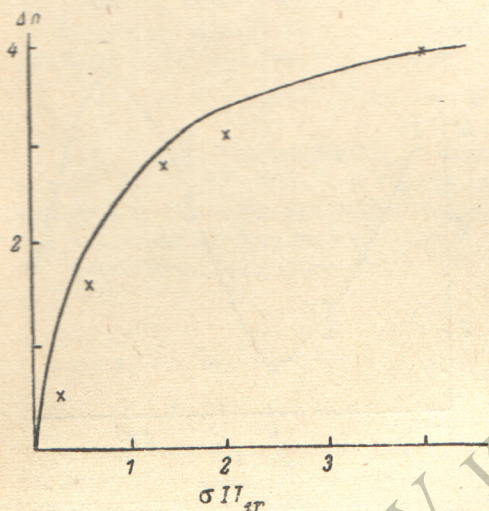


Рис. 3. Зависимость величины разности коэффициентов преломления Δn от интенсивности возбуждения $\sigma I T_r$.

Сплошная кривая — результат расчета.

возбуждающего излучения [9], нами были проведены исследования этанольных растворов красителей, не поглощающих излучение рубинового лазера, этилцианина ($\lambda_{\text{лог}}^{\text{лог}} = 600 \text{ нм}$, коэффициент поглощения на 600 нм , $k_{\text{max}} = 150 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_s = 900 \text{ нм}$) и 3,3'-диэтилтиакарбоданиниодида ($\lambda_{\text{лог}}^{\text{лог}} = 550 \text{ нм}$, $k_{\text{max}} = 150 \text{ см}^{-1}$, $\lambda_s = 730 \text{ нм}$). Молекулы этих красителей близки по строению к криптоцианину и индатрикарбоданину. Оценка величин вкладов этих молекул в коэффициенты преломления растворов на длинах волн зондирующего излучения, проведенная тем же методом, что и для криптоцианина, показала, что эти величины в 2—3 раза превышают соответствующую величину для криптоцианина. Однако сигнал двулучепреломления для этих растворов отсутствовал, что указывает на пренебрежимо малое проявление эффекта Керра в наших экспериментах. Косвенным доказательством малого влияния эффекта Керра служит и тот факт, что при использованных нами концентрациях растворов (10^{-4} мол/л) для получения величины $\Delta n = 7 \cdot 10^{-6}$ при использованных нами мощностях возбуждения необходимо, чтобы постоянная Керра растворов красителей была на (4—5) порядков выше, чем для сероуглерода [9], что маловероятно.

Зависимость величины Δn от интенсивности возбуждения показана на рис. 3. На этом рисунке приведены экспериментальные точки и график, полученный расчетным путем по формуле (5) и совмещенный с экспериментальными данными в одной точке (для максимальной накачки). Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных результатов свидетельствует о правильности использованной для расчета модели.

Таким образом, нами был обнаружен эффект наведенного двулучепреломления растворов красителей, возбуждаемых мощным линейно поляризованным излучением. Полученное значение разности хода $\Delta n l$ порядка $(1/_{13}) \lambda$ на малой длине ($l=1$ см) показывает, что эффект достаточно велик. Этот эффект необходимо учитывать при поляризационных исследованиях растворов красителей при возбуждении мощным излучением. Значительная величина двулучепреломления позволяет использовать эффект для создания оптического затвора, управляемого лазерным импульсом. Насыщающийся характер зависимости Δn от интенсивности возбуждения позволяет надеяться на стабильную работу такого затвора. Время релаксации затвора определяется временем жизни возбужденного состояния молекул красителя (порядка $20 \cdot 10^{-12}$ с для криптоцианина). Подобранный затвор может быть использован для модуляции излучения, длина волны которого лежит вне пределов полосы поглощения раствора. Недостатком затворов такого типа является малая апертура, определяемая глубиной проникновения возбуждающего света в поглощающий раствор.

Литература

- [1] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, И. О. Старобогатов. *Опт. и спектр.*, 35, 640, 1973.
- [2] С. V. Shank, E. P. Jrrer. *Appl. Phys.*, 26, 62, 1975.
- [3] А. Митчел, М. Земанский. *Резонансное излучение и возбужденные атомы*, 125. М.—Л., 1937.
- [4] D. W. Phillion, D. J. Kuizenga, A. E. Siegman. *Chem. Phys.*, 61, 3828, 1974.
- [5] D. W. Vahey. *Chem. Phys.*, 10, 261, 1975.
- [6] Л. Д. Кисловский. *Опт. и спектр.*, 7, 672, 1956.
- [7] M. A. Duguay, J. W. Hansen. *Opt. comm.*, 7, 254, 1969.
- [8] М. А. Бонч-Бруевич, Н. М. Зацепина, Т. К. Разумова, Т. М. Рубанова, И. Ф. Тупицин, В. Н. Шувалова. *Опт. и спектр.*, 28, 100, 1970.
- [9] G. Mauger, F. Gires. *Compt. Rend.*, 258, 2039, 1964.

Поступило в Редакцию 28 июля 1977 г.