

## ФОТОАКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПЕРЕХОДОВ ИЗ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ

И. О. Старобогатов

Фотоакустический метод регистрации поглощенной энергии в исследуемом образце в настоящее время является одним из наиболее перспективных методов, используемых в спектроскопии веществ в различных агрегатных состояниях. Основным преимуществом метода по сравнению, например, с измерением пропускания образца является чрезвычайно высокая чувствительность, позволяющая измерять коэффициенты поглощения порядка  $10^{-5}$  см $^{-1}$  [1]. Фотоакустический метод регистрации успешно применялся для измерения спектров однофотонного поглощения газов [2, 3], жидкостей [4], объемного и поверхностного поглощения в твердых телах [5-7], многофотонного поглощения излучения [4, 8]. В работе [9] была показана возможность использования фотоакустического метода для исследования переходов между возбужденными состояниями молекул в жидкости. Поглощение излучения СО $_2$ -лазера молекулами газа в возбужденном состоянии наблюдалось в работе [10], где фотоакустический метод применялся для регистрации слабого поглощения молекул в возбужденном состоянии и для оценки энергетических зазоров между состояниями.

В настоящей работе рассмотрены результаты экспериментального исследования поглощения из возбужденных состояний молекул красителей в растворах. Рассмотренные балансные уравнения для трехуровневой системы [9], возбуждаемой излучениями с частотой  $\nu_{12}$  (переход из основного 1 в первое возбужденное состояние 2) и с частотой  $\nu_{23}$  (переход из первого возбужденного состояния 2 во второе возбужденное состояние 3) показали, что акустические сигналы, связанные с переходами 2—3 (исследуемый переход)  $A_{\text{сигн}}$  и переходами 1—2  $A_{\text{шум}}$ , могут быть определены следующим образом (для случая малого поглощения в каждом канале, т. е.  $kl \ll 1$ ):

$$A_{\text{сигн}} \approx \frac{E(\nu_{12}) E(\nu_{23}) \sigma_{12} \sigma_{23} \tau_2 n l}{T S h \nu_{12} + \sigma_{12} E(\nu_{12}) \tau_2}, \quad (1)$$

$$\frac{A_{\text{сигн}}}{A_{\text{шум}}} \approx \frac{E(\nu_{23}) \sigma_{23}}{S \frac{T}{\tau_2} h(\nu_{12} - \gamma \nu_0)}, \quad (2)$$

$$\nu_0 = \int_{\nu} I_{21} \nu d\nu \Big/ \int_{\nu} I_{21} d\nu. \quad (3)$$

Здесь  $E(\nu_{12})$  и  $E(\nu_{23})$  — энергии импульса излучения накачки и зондирующего излучения,  $T$  — длительность импульса накачки,  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_{23}$  — сечения соответствующих переходов,  $\tau_2$  — время жизни состояния 2,  $n$  — концентрация,  $S$  и  $l$  — площадь поперечного сечения и длина возбужденного объема раствора вдоль направления распространения излучений с  $\nu_{12}$  и  $\nu_{23}$ ,  $\gamma$  — выход люминесценции,  $I_{21}$  — спектр люминесценции среды при переходе 2—1. Как видно из (2), измерение отношения акустических сигналов при подсветке излучением с  $\nu_{12}$  и при одновременном действии излучений с  $\nu_{12}$  и  $\nu_{23}$  позволяет определять величину сечения поглощения из возбужденного состояния при известном значении энергии импульса зондирующего излучения  $E(\nu_{23})$  и прочих параметров.

Схема установки, использовавшейся в эксперименте, была аналогична [9]. В качестве источника излучения применялся лазер на алюмоиттриевом гранате с неодимом ЛТИИЧ-8, для умножения частоты излучения использовались кристаллы ниобата лития и дигидрофосфата калия. Излучение фокусировалось в кювету с исследуемым раствором линзой с фокусным расстоянием 80 мм, кювета с раствором помещалась на пьезодатчик из титаната бария толщиной 20 мм, который измерял амплитуду ультразвуковой волны в жидкости. Сигнал датчика усиливался и подавался на один из каналов двухлучевого осциллографа. Интенсивность люминесценции раствора измерялась ФЭУ, сигнал которого подавался на второй канал осциллографа. Набор цветных и нейтральных фильтров перед кюветой использовался для выделения необходимых длин волн излучений, попадающих в кювету, и для изменения интенсивности этих излучений. В качестве объектов исследования были выбраны растворы родамина 6Ж в этаноле, эозина спирторастворимого в этаноле и ацетоне. Накачкой служило излучение с  $\lambda = 0.53$  мкм, переходы с первого возбужденного синглетного состояния на более высокие наблюдались под действием излучений с  $\lambda = 1.06, 0.353$  и  $0.265$  мкм. На рисунке приведен график зависимости амплитуды сигнала датчика при совместном действии излучений с  $\lambda = 1.06$  и  $0.53$  мкм на раствор родамина 6Ж в этаноле ( $5 \cdot 10^{-4}$  м/л) от энергии импульса излучения с  $\lambda = 1.06$  мкм при изменении последней на порядок. Следует отметить, что измерявшиеся в эксперименте сигналы датчика при воздействии на раствор излучений с  $\lambda = 1.06$  и  $0.53$  мкм нормировались на одно и то же значение населенности первого возбужденного состояния, которое контролировалось по интенсивности люминесценции раствора. Это обстоятельство связано с тем, что при возбуждении



раствора только излучением с  $\lambda=0.53$  мкм оно поглощалось не только при переходе 1—2 (накачка), но и при переходе 2—3, что приводило к нелинейной зависимости сигнала датчика от энергии импульса излучения 0.53 мкм. Тушение люминесценции раствора родамина 6 Ж в этаноле излучением 1.06 мкм не наблюдалось при интенсивности до 500 МВт/см<sup>2</sup>, этот результат хорошо согласуется с данными работ [11—13]. В эксперименте выполнялись условия полного поглощения энергии излучения накачки в объеме раствора и, кроме того, поглощалась значительная доля энергии импульса излучения с  $\lambda=1.06$  мкм, поэтому оценка сечения поглощения из возбужденного состояния производилась по относительному увеличению сигнала датчика в случае одновременного воздействия излучений с  $\lambda=1.06$  и 0.53 мкм с учетом квантового выхода люминесценции. Проведенная оценка дала величину сечения поглощения молекул родамина 6 Ж из возбужденного синглетного состояния порядка  $4.5 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> на  $\lambda=1.06$  мкм, эта величина хорошо согласуется с величиной  $\sigma_{23} \approx 2.2 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>, полученной в [13]. Воздействие излучений с  $\lambda=0.353$  или 0.265 мкм на возбужденные молекулы родамина 6 Ж также приводило к заметному увеличению (в несколько раз) сигнала датчика, что указывало на наблюдение переходов в высоколежащие синглетные состояния. Световое тушение люминесценции родамина 6 Ж при этом не наблюдалось, что, видимо, связано с малым числом переходов между возбужденными состояниями для каждой возбужденной молекулы за время действия импульса излучения  $\sigma_{23} I(\nu_{23}) T_1 [I(\nu_{23})]$  — интенсивность зондирующего излучения,  $T_1$  — длительность зондирующего импульса] и малой вероятностью ухода молекул в высоком возбужденном состоянии из канала переходов между возбужденными синглетными уровнями [9]. Оценка величины  $\sigma_{23} I(\nu_{23}) T_1$  для максимальной интенсивности излучений с  $\lambda=0.265$  и 0.353 мкм и типичных значений сечений переходов [14] показывает, что эта величина не превышает нескольких единиц, т. е. для того, чтобы наблюдалось световое тушение люминесценции, необходимо, чтобы относительная вероятность ухода из канала синглет-синглетных переходов между возбужденными состояниями [9] была по крайней мере порядка нескольких десятков процентов, что не выполняется в эксперименте. Аналогичные результаты были получены для растворов озона, спирторастворимого в этаноле и в ацетоне.

Изложенное выше подтверждает правильность высказанного в [9] предположения о возможности применения фотоакустического метода для регистрации переходов между возбужденными состояниями, измерения их спектров и сечений.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность А. М. Бонч-Бруевичу и Т. К. Разумовой за поддержку в работе.

#### Литература

- [1] A. Nordvik, H. Schlossberg. *Appl. Opt.*, **16**, 101, 1977.
- [2] E. L. Kerr, J. G. Atwood. *Appl. Opt.*, **7**, 915, 1968.
- [3] L. B. Kreuzer. *J. Appl. Phys.*, **42**, 2934, 1971.
- [4] А. М. Бонч-Бруевич, Т. К. Разумова, И. О. Старобогатов. *Опт. и спектр.*, **42**, 82, 1977.
- [5] A. Rosenwaig. *Opt. Comm.*, **7**, 305, 1973.
- [6] A. Nordvik, H. Schlossberg. *J. Opt. Soc. Am.*, **65**, 1165, 1976.
- [7] A. Nordvik, L. Skolnik. *Appl. Opt.*, **16**, 2919, 1977.
- [8] V. N. Bagratashvili, J. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. V. Lobko. *Opt. Comm.*, **18**, 525, 1976.
- [9] Т. К. Разумова, И. О. Старобогатов. *Опт. и спектр.*, **42**, 489, 1977.
- [10] V. P. Zharov, V. S. Letokhov, E. A. Ryabov. *Appl. Phys.*, **12**, 15, 1977.
- [11] J. F. Hermann, J. Ducuing. *Opt. Comm.*, **6**, 10, 1972.
- [12] Б. А. Бушук. *Матер. Всесоюз. конф. «Лазеры на основе сложных органических соединений»*, 94. Минск, 1975.
- [13] В. Л. Богданов, В. П. Клочков. *Опт. и спектр.*, **44**, 707, 1978.
- [14] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **36**, 941, 1972.

Поступило в Редакцию 27 апреля 1978 г.

