

ИЗМЕРЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННОГО СИНГЛЕТ-СИНГЛЕТНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ПИКΟΣЕКУНДНОГО ФОТОЛИЗА

А. Н. РУБИНОВ, Б. А. БУШУК и А. П. СТУПАК
Институт физики АН БССР, Минск

(Поступило в редакцию 1 декабря 1977 г.)

Получены спектры наведенного поглощения растворов родамина 6Ж, родамина 3В, кристалла виолета и нильского голубого при возбуждении их одиночным ультракоротким импульсом и использовании пикосекундного континуума для спектрального и временного зондирования объектов. Однозначно доказано, что возникающие полосы поглощения связаны с внутрисистемными переходами из первого возбужденного синглетного состояния.

Широкая разработка и применение лазеров на растворах сложных органических молекул потребовали расширения диапазона работ по изучению спектроскопических характеристик лазерных активных сред. При мощном оптическом возбуждении достигается большая концентрация частиц в первом возбужденном синглетном состоянии S_1^* , и триплетном состоянии T_1 . При поглощении света молекулами в возбужденных состояниях происходят переходы в более высокие возбужденные состояния. Такое поглощение приводит к потерям энергии как возбуждающего излучения, так и излучения, генерируемого лазером. В связи с этим понятна важность этих процессов для работы лазеров на красителях. Само собой разумеется, что изучение характеристик поглощения из вынужденных состояний сложных органических молекул представляет и значительный самостоятельный интерес. Развитые методы импульсного фотолиза с довольно большой длительностью импульса и фотостационарные методы [1, 2] обеспечивают измерения спектров $T-T$ поглощения, т. е. большое время жизни триплетных молекул позволяет сильно заселять метастабильное состояние молекул. Значительно труднее измерить поглощение из возбужденного синглетного состояния с коротким временем жизни. Это стало возможным только благодаря использованию методов лазерной наносекундной спектроскопии [3], хотя и в этом случае трудно отделить в регистрируемом спектре $S_1^* \rightarrow S_n^*$ поглощение от других процессов, например, от поглощения фотопродуктами, образующимися в возбужденном состоянии. Только применение методов пикосекундной спектроскопии [4] дает возможность однозначно идентифицировать наблюдаемый спектр как $S_1^* \rightarrow S_n^*$ поглощение.

В данной работе на основе техники пикосекундного континуума изучены спектры поглощения из первого синглетного состояния растворов некоторых лазерных красителей в видимой области. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Задающий генератор на неодимовом стекле (1), работающий

в режиме пассивной синхронизации мод, излучает последовательность ультракоротких импульсов. Одиночный импульс выделялся из цуга при помощи электрооптического затвора (2). После усиления и удвоения частоты в кристалле

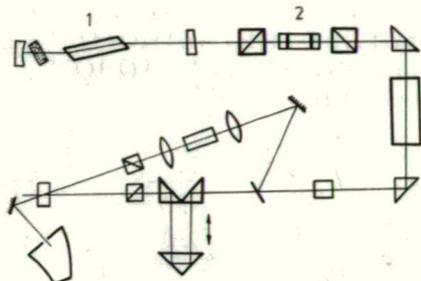


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — задающий генератор, 2 — электрооптический затвор.

КДП, импульс второй гармоники служил возбуждающим, а инфракрасный импульс фокусировался в кювету с тяжелой водой для создания широкополосного пикосекундного континуума, используемого в качестве зондирующего излучения. Регистрация спектров производилась при помощи спектрографа ИСП—51 в диапазоне 400 ÷ 700 нм.

В качестве объектов исследования были выбраны хорошо генерирующие красители родамин 6Ж, родамин 3В, крезил виолет и нильский голубой. Концентрация молекул в этанольном растворе составляла 10^{-4} моль/л. На рис. 2 пред-



Рис. 2. Спектр пикосекундного континуума, прошедшего через возбужденный раствор родамина 3В в этаноле.

ставлен спектр пикосекундного континуума, прошедшего раствор родамина 3В в этаноле через 30 псек после момента возбуждения. Зондирующее излучение падало на раствор таким образом, что проходило как через возбужденную, так и через невозбужденную зону. На спектрограмме отчетливо

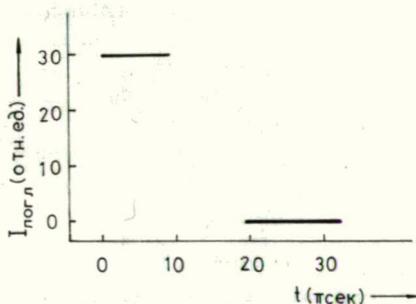


Рис. 3. Кинетика $S_1^* \rightarrow S_2^*$ спектра раствора родамина 3В, возбуждаемого в режиме суперфлуоресценции.

видно поглощение из основного состояния родамина 3В в области раствора, где возбуждение отсутствует (верхняя и нижняя области спектрограммы), и просветление раствора в том месте, где излучение континуума проходит через возбужденную зону (центральная часть спектрограммы). Параллельно с просветлением в канале поглощения из основного состояния в синей части спектра наблюдается полоса наведенного поглощения. Если регистрируемое поглощение связано с переходами из первого возбужденного синглетного состояния S_1^* на более высокие уровни, то его кинетика должна соответствовать кинетике числа частиц в S_1^* состоянии. На рис. 3 приведены результаты исследования кинетики спектра наведенного поглощения в том случае, когда в растворе родамина

ЗВ возбуждался импульс суперфлуоресценции. Из рисунка видно, что, когда зондирующий импульс приходит в раствор одновременно с возбуждающим, (*т. е.* суперфлуоресценция не успевает развиться) в растворе существует наведенное поглощение. Если же раствор зондируется после импульса суперфлуоресценции, резко уменьшающего населенность возбужденного состояния, наведенное поглощение в синей области исчезает. Таким образом, однозначно доказывается природа возникающего поглощения, как $S_1^* \rightarrow S_n^*$ поглощения. На рис. 4 изображены спектр поглощения из основного состояния родамина 4С и спектр возбужденного синглет-синглетного поглощения. Аналогичный спектр $S_1^* \rightarrow S_n^*$ поглощения получен и для родамина 6Ж в этаноле.

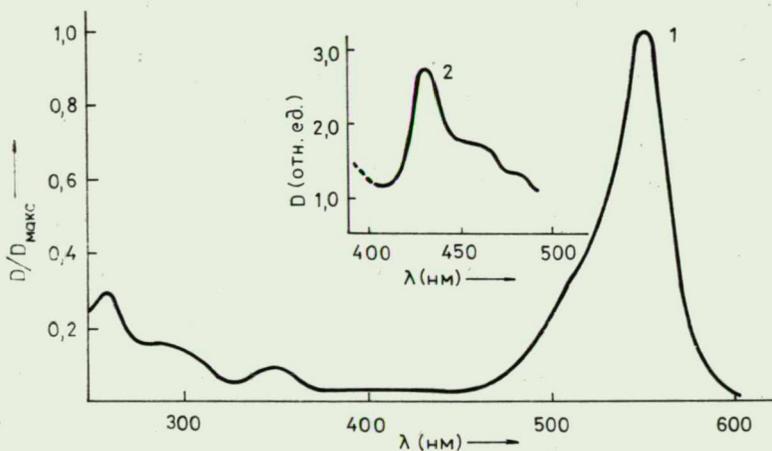


Рис. 4. Спектры поглощения этанольного раствора родамина 3В. 1 — $S_0 \rightarrow S_n^*$ спектр, 2 — $S_1^* \rightarrow S_n^*$ спектр.

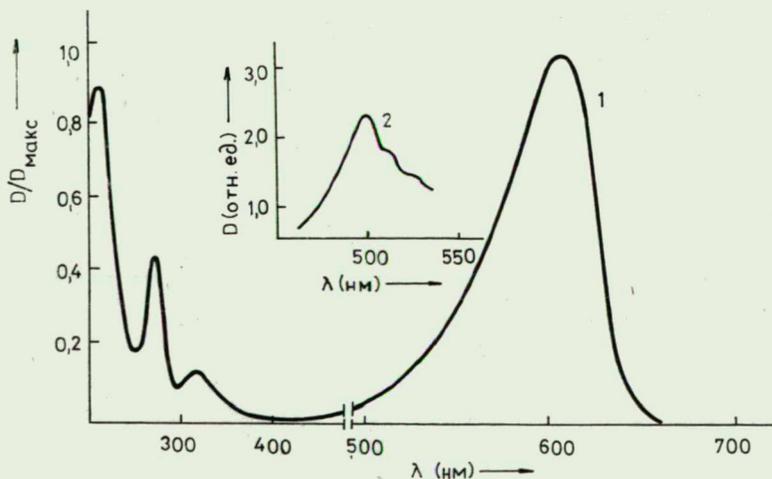


Рис. 5. Спектры поглощения этанольного раствора кризил виолета. 1 — $S_0 \rightarrow S_n^*$ спектр, 2 — $S_1^* \rightarrow S_n^*$ спектр.

Эксперименты, проведенные с этанольным раствором крезил виолета, показали, что при возбуждении красителя импульсом второй гармоники неодимового лазера возникает полоса наведенного поглощения с $\lambda_{\max} = 490$ нм. Спектр поглощения из основного состояния и спектр наведенного поглощения

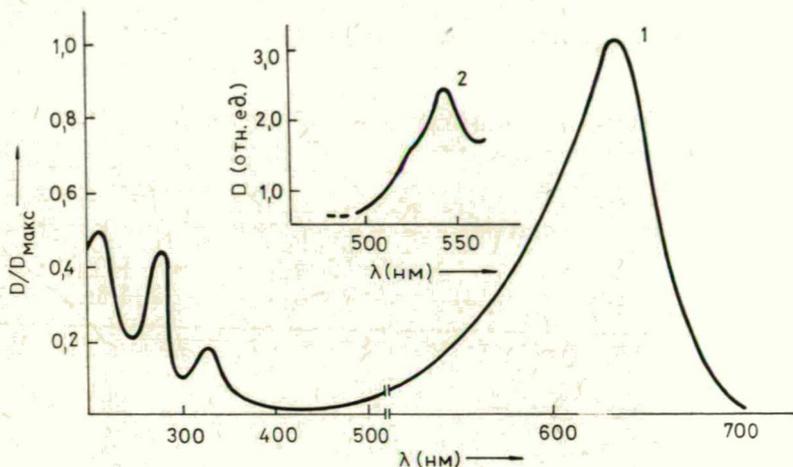


Рис. 6. Спектры поглощения этанольного раствора нильского голубого. 1 — $S_0 \rightarrow S_n^*$ спектр, 2 — $S_1^* \rightarrow S_n^*$ спектр.

представлены на рис. 5. Таким же методом, как и в случае ксантеновых красителей, показано, что возникающее поглощение является $S_1^* \rightarrow S_n^*$ поглощением. На рис. 6 приведена полоса синглет-синглетного поглощения из возбужденного S_1^* состояния для этанольного раствора нильского голубого.

Литература

- [1] Porter G., M. W. Windsor: Proc Roy. Soc. A245, 238 (1958).
- [2] Zanker V., E. Miethke: Z. Naturforsch. 12a, 385 (1957).
- [3] Novak J. R., M. W. Windsor: J. Chem. Phys. 47, 3075, (1967).
- [4] Magde D., M. W. Windsor, D. Dolten, M. Gouterman: Chem. Phys. Lett. 29, 183 (1974).

THE MEASUREMENT OF EXCITED SINGLET—SINGLET ABSORPTION OF COMPLEX MOLECULE SOLUTIONS WITH A PICOSECOND PHOTOLYSIS METHOD

A. N. Rubinov, B. A. Bushchuk and A. P. Stupak

The indicated absorption spectrum of rhodamine 6G, rhodamine 3B, cresyl violet and Nile blue solutions has been measured, excited with single ultrashort pulses, and with the use of the picosecond continuum for the spectral and time zoning of the objects. It has been unambiguously pointed out that the arising absorption bands are in connection with the internal transfers originating from the first excited state.