

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПИКОСЕКУНДНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОМОЩИ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

В. Б. ШИЛОВ

Государственный оптический институт, 199164 Ленинград, СССР

Описан метод внутривибронной спектроскопии активного вещества для измерения скоростей релаксационных процессов в молекулах красителей. Метод основан на измерении релаксационного смещения спектра в процессе развития импульса генерации. Приведены характеристические времена релаксаций для молекул родамина 6Ж.

1. Способность широкополосных лазеров к самоперестройке, обнаруженная впервые Бассом и Штейнфельдом [1], Гиббсом и Келлогом [2] и исследованная нами [3—9], может быть использована для получения количественной информации о релаксационных процессах в молекулах активной среды [7]. Такие возможности, прежде всего, связаны с высокой чувствительностью широкополосного лазера (такой лазер может быть представлен как саморегулирующаяся по наименьшим потерям система) и малым изменениям контура усиления  $g(\nu)$ , обусловленным релаксациями в активных молекулах, проявляющимися при высоких интенсивностях поля генерации.

Настоящее сообщение посвящено основным принципам разработанного нами [7, 8] метода определения значений вероятностей колебательных релаксаций по спектральной кинетике генерации сложных молекул в неселективном резонаторе, а также краткому обзору результатов, полученных нами этим методом (внутривибронной релаксационной спектроскопии активного вещества).

2. В условиях интенсивного вынужденного излучения времена  $\tau_\alpha$  и  $\tau_\nu(\varphi)$  пребывания молекул в основном и возбужденном синглетных состояниях  $S$  и

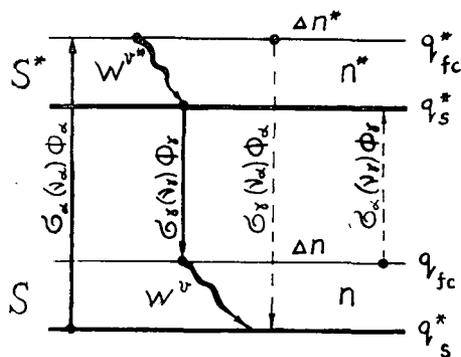


Рис. 1. Схема уровней и внутримолекулярных переходов в молекуле при генерации.  $\sigma$  — поперечные сечения поглощения или излучения,

$\Phi$  — плотности световых полей (индекс  $\alpha$  относится к процессам поглощения,  $\nu$  — к процессам вынужденного излучения,  $W^{\nu^*}$  — вероятности колебательных релаксаций,  $\nu_\alpha$  и  $\nu_\nu$  — частоты накачки и генерации соответственно,  $n^*$  и  $n$  — населенности возбужденного  $S^*$  и основного  $S$  синглетных вибронных состояний молекул,  $\Delta n^*$  и  $\Delta n$  — релаксационные измерения населенностей стационарных уровней  $q_s^*$  и  $q_s$  ( $q_{fc}^*$ ) — франк-кондоновские уровни)

$S^*$  сокращаются до значений  $10^{-10} \div 10^{-11}$  сек, соизмеримых со скоростями колебательных релаксаций  $W^v$ . Торможение установления больцмановского распределения молекул по колебательным уровням приводит к изменению спектра усиления  $g^o(\nu)$ , определяемого вибранными спектрами молекул и потерями в резонаторе. При этом величины отклонения  $\Delta n$  или  $\Delta n^*$  (рис. 1), а следовательно, и изменение контура усиления  $g(\nu)$  должны определяться соотношениями вероятностей вынужденных оптических переходов к вероятностям колебательных релаксаций  $\frac{\sigma_\nu(\nu)\Phi_\nu}{W^v}$  или  $\frac{\sigma_\nu(\nu)\Phi_\nu}{W^{v*}}$ . Очевидно, если величины этих отношений не пренебрежимо малы, то изменения  $\Phi_\nu$  должны вызвать смещение максимума контура усиления, которое, например, для рассмотренной ниже модели молекулы может быть представлено как

$$v_{\gamma m}(\Phi_\nu^0) - v_{\gamma m}(\Phi_\nu) = \frac{kT}{hn^*} \left[ \left( \frac{n^*}{n} - 1 \right) \Delta n(\Phi_\nu) + \Delta n^*(\Phi_\nu) \right]$$

Необходимые значения величин поля  $\Phi_\nu$  достигаются при генерации лазеров на сложных молекулах, возбуждаемых излучением лазерных моноимпульсов с длительностью в несколько десятков наносекунд, достаточно продолжительной, чтобы не учитывать, согласно [5, 6], переходные процессы при развитии поля генерации в резонаторе и в тоже время достаточно короткой, чтобы не позволять накапливаться в исследуемом объекте большому количеству триплетных молекул или фотопродуктов, а также вносить существенные термоискажения в оптику системы. Именно такие условия наиболее благоприятны для измерения скоростей релаксационных процессов в молекулах активного вещества лазера по данным о развитии во времени спектров генерации, которые позволяют определить зависимость положения максимумов мгновенных спектров  $v_{\gamma m}$  излучения от значения мгновенных плотностей поля  $\Phi_\nu$  в резонаторе. Связь спектральных изменений с изменениями поля в резонаторе делает такие измерения практически независимыми от формы импульсов генерации [9]. Возможность измерения пикосекундных релаксационных процессов определяется в этих условиях не сокращением времени измерений до  $10^{-10} \div 10^{-11}$  сек., а соотношением между временем релаксации и характеристическим временем оптических переходов, определяемым поперечным сечением поглощения молекул и полем.

3. Методом внутррезонаторной лазерной спектроскопии активных молекул могут исследоваться молекулярные релаксационные процессы в объектах, находящихся в различных агрегатных состояниях (пары, растворы, твердые тела). При этом в зависимости от постановки опытов и выбора объектов могут быть изучены как внутримолекулярные колебательные релаксационные процессы, так и межмолекулярные, связанные с взаимодействием активного центра с окружающей средой.

Заметим здесь, что колебательные релаксации, связанные с переходами между франк-кондоновскими уровнями и равновесными, должны в таких опытах приводить к красному релаксационному смещению спектра (РСС) генерации при возрастании поля  $\Phi_\nu$  в излучающей системе [3]. Это обусловлено уменьшением инверсии заселённости  $\frac{n^*}{n}$  (рис. 1) уровней, участвующих в лазерном

переходе [8]. Анализ наших результатов [8] позволяет сделать вывод, что величина смещения спектра, а следовательно, и чувствительность таких измерений должна существенно зависеть при прочих равных условиях от крутизны спектров поглощения молекул в области генерации.\*

В системах, в которых спектральная кинетика генерации определяется смещением электронных уровней, вызываемым после оптических переходов межмолекулярными взаимодействиями, должно наблюдаться синее смещение спектра излучения. Это было показано нами [3, 7] на основании представлений о влиянии межмолекулярных релаксаций на положение спектров вынужденного излучения, разработанных Бахшиевым [10] и Гронау, Липпертом и Ранном [11]. Синее смещение спектра генерации наблюдалось в [11] при исследовании кинетики излучения раствора 2-амино-7-нитрофлуорена, отличающегося ярко выраженной сольватохромией.

4. Эффективность применения метода внутривибронной лазерной спектроскопии активного вещества (метода РСС) для изучения колебательных релаксационных процессов в сложных молекулах продемонстрирована нами при исследовании спектральной кинетики генерации родаминовых красителей [7—9, 12]. На примере этих красителей впервые прямыми измерениями были подтверждены представления о внутримолекулярной энергетике сложных молекул, развитые Непоренгом в [13, 14]. Согласно представлениям [13, 14] и [8], РСС связано с относительно медленной релаксационной дезактивацией возбуждённых состояний оптически активных вы-

сокочастотных полносимметричных колебаний  $\nu_e$ , определяющих форму огибающих широких сплошных конфигурационных полос или соотношение интенсивностей диффузных подполос в вибронных спектрах. Скорости колебательных релаксаций по низкочастотным деформационным колебаниям  $\nu_q$  в рамках модели [8, 14] настолько велики, что по этим колебаниям при всех практически достижимых мощностях поля излучения успевают установиться равновесное состояние. Подчеркнём, что, хотя колебания типа  $\nu_q$  не вызывают РСС, они могут, согласно [14], оказывать на него существенное влияние, входя в смешанные состояния с колебаниями и увеличивая при этом вероятности релаксаций.

Указанные свойства колебаний иллюстрируются приведённым на рис. 2 распределением внутри вибронных

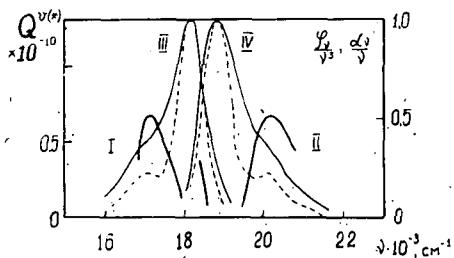


Рис. 2. Характеристические времена колебательных релаксаций молекул родамина 6Ж в этаноле. I — характеристические времена  $\Theta_i^v$  релаксаций  $q_{fc} \rightarrow q_s$  в зависимости от частоты генерации  $\nu_v$ . II — характеристические времена  $\Theta_i^{v*}$  релаксаций  $q_{fc}^* \rightarrow q_s^*$  в зависимости от частоты накачки  $\nu_x$ . III — спектр флуоресценции, IV — спектр поглощения  $\frac{\alpha_v}{v}$ . Штриховыми линиями по-

казаны спектры  $\varphi_v/\nu^3$  и  $\frac{\alpha_v}{v}$  при температуре 77 °К. Для удобства первые максимумы «холодных» и «горячих» спектров совмещены.

\* При малом перекрытии спектров поглощения и флуоресценции, если генерация наблюдается в максимуме полосы флуоресценции, рассматриваемый метод внутривибронной спектроскопии, очевидно, малоэффективен.

спектров характеристических времён релаксаций  $\Theta_i^{v(*)} = \frac{1}{W_i^{v(*)}}$  молекул родамина 6Ж, пересчитанным по данным РСС раствора этого красителя в этаноле, заимствованного в [7].

В области первых максимумов колебательной структуры спектров  $\frac{\Phi_v}{v^3}$  и  $\frac{\alpha_v}{v}$  значения  $\Theta_i^{v*}$  и  $\Theta_i^v$  стремятся к нулю. Это обусловлено практическим совпадением состояний  $q_{fc}^*$  и  $q_s^*$ , а также  $q_{fc}$  и  $q_s$ . Близость максимумов  $\Theta_i^{v*}$  и  $\Theta_i^v$  ко вторым максимумам структуры вибронных полос связана с низкой релаксационной дезактивацией высокочастотного полносимметричного колебания  $\nu_1 \approx 1200 \text{ см}^{-1}$ . Уменьшение значений  $\Theta_i^{v(*)}$  по обе стороны от вторых максимумов обусловлено возрастанием скорости релаксации при включении в смешанные состояния молекулы возбуждений по низкочастотным колебаниям типа  $\nu_q$ . Укажем, что данные, полученные Врехеном [16] для родамина В и нами для семейства родаминов [9, 12], находят также непротиворечивое объяснение в рамках предложенной нами молекулярной модели РСС.

В заключение подчеркнём, что результаты, полученные методом РСС, показывают, что в сложной молекуле даже в растворе сохраняются индивидуальные свойства молекулярных колебаний, управляющих релаксационными процессами. Исследования зависимости такого рода должны быть существенны для решения сложного вопроса о взаимодействии систем молекулярных колебаний с совокупностью колебаний растворителя.

\* \* \*

Автор считает для себя приятным долгом выразить свою признательность профессору Б. С. Непоренту за внимание к работе.

#### Литература

- [1] Bass, M., J. I. Steinfeld: IEEE J. Quant. Electron. QE—4, 53 (1968).
- [2] Gibbs, W. E., H. A. Kellock: IEEE J. of Quant. Electron. EQ—4, 239 (1968).
- [3] Непорент, Б. С., В. Б. Шилов: Опт. и спектр. 30 1074 (1971).
- [4] Непорент, Б. М., В. Б. Шилов, Г. В. Лукомский: Опт. и спектр. 35, 535 (1973).
- [5] Непорент, Б. С., В. В. Кюрокв, Г. В. Лукомский, В. Б. Шилов: Опт. и спектр. 35, 531 (1973).
- [6] Непорент Б. С., В. Б. Шилов, Г. В. Лукомский, В. В. Крюков: Acta Physica et Chemica Szeged. 19, 3 (1973).
- [7] Шилов, В. Б., Б. С. Непорент, Г. В. Лукомский, А. Г. Спиро, Г. Н. Антоневиц: Квант. электроника 2, 1885 (1975).
- [8] Непорент, Б. С., В. Б. Шилов, Г. В. Лукомский: Опт. и спектр. 37, 1186 (1974).
- [9] Neporent, B. S., V. B. Shilov, G. V. Lukomsky, A. G. Spiro: Chem. Phys. Lett. 27, 425 (1974).
- [10] Бахшиев, Н. Г.: Опт. и спектр. 32, 979 (1972), 39, 1079 (1975).
- [11] Gronau, V., E. Lippert, W. Rapp: Berichte der Bunsenge sellschaft 46, 432 (1972).
- [12] Шилов, В. Б.: Кандидатская диссертация. Ленинград, (1975).
- [13] Непорент, Б. С.: Опт. и спектр. 32, 22, 252, 458, 670, 880 (1972).
- [14] Neporent, B. S.: Pure and Appl. Chem. 37, 111 (1974).

#### STUDY OF PICOSECOND RELAXATION PROCESSES BY NANOSECOND PULSES

V. B. Shilov

The intracavity spectroscopy of active molecules for measuring the relaxation rates of dye molecules is described. The method is based on the measurement of a relaxational shift in the process of the laser pulse development. The characteristic molecular relaxation rates for the molecules rhodamine 6G are presented.