

## ПИКОСЕКУНДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ АНТИСТОКСОВОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

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

(Поступило в редакцию 1 декабря 1977 г.)

В работе методом пикосекундной спектроскопии изучен процесс ориентационной перестройки сольватов в растворах сложных органических молекул при комнатной температуре. При возбуждении одиночным пикосекундным импульсом этанольного раствора незамещенного родамина в антистоксовой области в первоначальный момент наблюдалось возникновение усиления со спектром, смещенным в красную область на 6 нм относительно своего обычного положения. В течение 350 псек после возбуждения наблюдался сдвиг спектра в синюю область, соответствующий ориентационной релаксации сольвата.

Спектральные свойства красителей в полярных растворах существенно зависят от конфигурации сольватных оболочек, окружающих молекулы растворенного вещества. В свою очередь конфигурация сольватной оболочки зависит от дипольных моментов молекул растворителя и красителя. Для каждого раствора существует некоторая равновесная конфигурация сольвата, характеризующаяся максимальной устойчивостью. Из-за тепловых движений молекул в растворе, однако, имеются также конфигурации, в той или иной мере, отклоняющиеся от равновесной. Как показано в [1] это приводит к ориентационному уширению электронных уровней молекул красителя как в основном, так и в возбужденном состоянии.

При переходе молекулы красителя в возбужденное состояние ее дипольный момент изменяется, что влечет за собой изменение равновесной конфигурации сольватной оболочки. Если время ориентационной перестройки сольвата  $\tau_{ор}$  значительно больше длительности флуоресценции  $\tau_{фл}$ , то за время возбужденного состояния конфигурация сольвата не изменяется, т. е. процесс поглощения и испускания света происходит как бы в фиксированных ячейках раствора различной конфигурации. В этом случае ориентационное уширение электронно-колебательных спектров молекул в растворе носит неоднородный характер. Неоднородное уширение спектров проявляется в явлении так называемой батохромной флуоресценции, заключающейся в красном сдвиге спектров флуоресценции растворов красителей при смещении частоты в антистоксовую область [2].

Если же выполняется соотношение  $\tau_{ор} \ll \tau_{фл}$ , что обычно реализуется для жидких растворов красителей при комнатной температуре, то за время возбужденного состояния молекулы сольвата успевают перестроиться и устанавливается новое распределение их по конфигурациям, не зависящее от частоты

возбуждающего света. Интегральные по времени спектры такой системы ведут себя как однородно уширенные, *т. е.* положение и форма спектра флуоресценции не зависят от частоты возбуждающего излучения. Представляет интерес, однако, исследовать для такого случая динамику формирования спектров флуоресценции во времени. Очевидно, что сразу после акта возбуждения на протяжении периода времени  $t < \tau_{op}$  структуру жидкого раствора при комнатной температуре можно рассматривать как фиксированную, подобно жесткой матрице и, следовательно, в этот начальный период спектр флуоресценции должен зависеть от частоты возбуждающего излучения, как это имеет место в твердых растворах. В частности, при антистоксовом возбуждении спектр должен быть смещен в длинноволновую область по сравнению со своим обычным положением, *т. е.* в начальный период должна наблюдаться и «батохромная» флуоресценция. В течение времени  $t \sim \tau_{op}$  батохромный спектр должен сместиться в коротковолновую область *т. е.* релаксировать к обычному равновесному виду.

В данной работе это явление было исследовано экспериментально методами пикосекундной лазерной спектроскопии. Вместо спектра флуоресценции мы исследовали кинетику спектра усиления. Позволяя получать ту же информацию, что и по флуоресценции, измерения кинетики усиления значительно проще и удобнее в экспериментальном отношении [3].

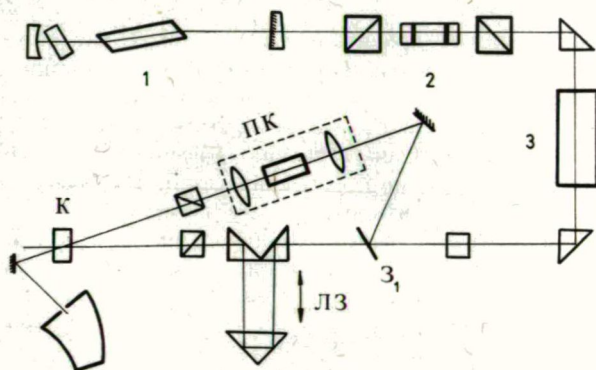


Рис.1. Схема экспериментальной установки. 1 — задающий генератор, 2 — электрооптический затвор, 3 — усилитель, ЛЗ — линия задержки, ПК — система, создающая широкополосный континуум, К — кювета с раствором.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Задающим генератором служил лазер на неодимовом стекле 1, работающий в режиме пассивной синхронизации мод. В качестве затвора использовался раствор красителя № 3955 в метиленхлориде. Резонатор лазера образовывали глухое сферическое зеркало с радиусом  $R=3000$  мм и плоское зеркало с коэффициентом отражения  $=0,7$ . База резонатора составляла 1,4 м. В наших условиях лазер излучал цуг ультракоротких импульсов с временем между импульсами 10 нсек и длительностью огибающей 1 мсек. Селекция одиночного ультракороткого импульса



осуществлялась из начальной части цуга при помощи электрооптического затвора 2 на основе эффекта Погкельса в кристалле ДКДП, управляемого лазерным искровым разрядником. В связи с тем, что энергия одиночного импульса, выделенного из цуга, мала, производилось его усиление в трехпроходном усилителе 3 до энергии  $\sim 0,05$  дж. Длительность импульса составляла 10 псек. После удвоения частоты в кристалле КДП импульс второй гармоники проходил через регулируемую линию задержки ЛЗ и использовался в качестве возбуждающего. С помощью зеркала 3<sub>1</sub> ультракороткий импульс на основной частоте направлялся в зондирующий канал. В этом канале находилась система ПК, состоящая из двух линз и кюветы длиной  $l=10$  см, наполненной тяжелой водой. Распространяясь в кювете с тяжелой водой, сфокусированный импульс  $\lambda=1,06 \mu$  в результате не линейных взаимодействий сильно расширяется по спектру, образуя так называемый пикосекундный континуум [4]. Длительность этого широкополосного импульса, который использовался нами в качестве зондирующего, равна длительности возбуждающего импульса [5].

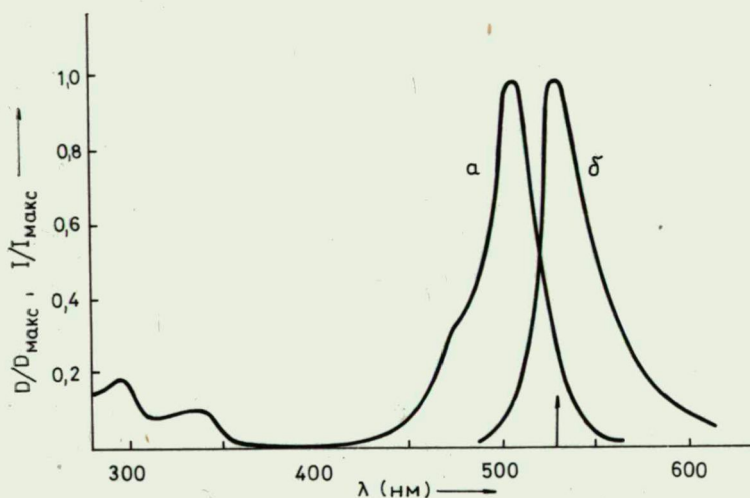


Рис. 2. Спектры этанольного раствора незамещенного родамина. а — спектр поглощения, б — спектр флуоресценции. Стрелкой отмечена длина волны возбуждающего света.

Исследуемые растворы заливались в кювету  $K$  толщиной 1 мм. Регистрация спектров зондирующего излучения проводилась при помощи спектрографа ИСП—51 с камерой  $F=270$  мм. В качестве объекта был выбран раствор незамещенного родамина в этаноле ( $C=10^{-4}$  моль/л), спектры поглощения и флуоресценции которого приведены на рис. 2. На рис. 3 представлены микрофотограмма части спектра континуума, попадающей в полосу флуоресценции незамещенного родамина и спектры усиления в различные моменты времени после возбуждения. На рис. 4 приведена кинетика максимума спектра усиления. Из рисунка видно, что максимум спектра усиления сдвигается на 6 нм в сторону меньших длин волн за время 350 псек после возбуждения. Это время харак-

теризует процесс ориентационной релаксации сольватов в этанольном растворе, незамещенного родамина.

Таким образом проведенный эксперимент впервые продемонстрировал существование неоднородного ориентационного уширения спектров красителей в жидких растворах при комнатных температурах и позволил непосредственно измерить время ориентационной перестройки сольвата.

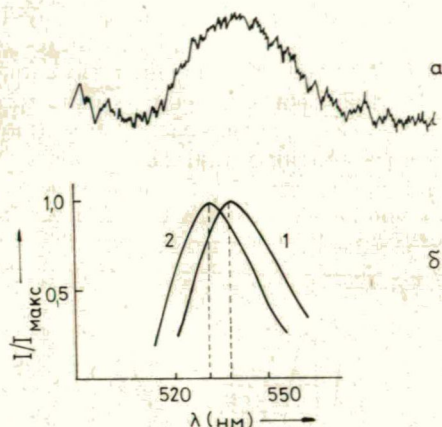


Рис. 3. а — микрофотограмма части спектра континуума, попадающая в полосу флуоресценции незамещенного родамина, б — спектры усиления в различные промежутки времени 1 —  $t = 30$  псек, 2 —  $t = 500$  псек.

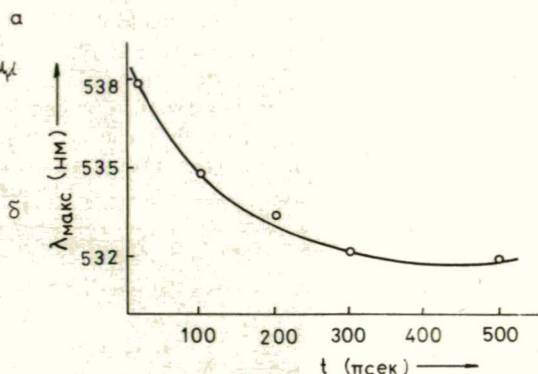


Рис. 4. Кинетика максимума спектра усиления незамещенного родамина при возбуждении в антистоксовой области.

#### Литература

- [1] Рубинов, А. Н., В. И. Томин: *Опт. и спектр.* **30**, 859 (1971).
- [2] Рубинов, А. Н., В. И. Томин: *Опт. и спектр.* **29**, 1082 (1970).
- [3] Рубинов, А. Н., Б. А. Бушук, А. П. Ступак, Д. Шуберт: Тезисы II Всесоюзной конференции «Лазеры на основе сложных органических соединений и их применение» Душанбе, 174 (1977).
- [4] Alfano, R. R., S. L. Shapiro: *Chem. Phys. Lett.* **8**, 631 (1971).
- [5] Topp, M. R., P. M. Rentzepis: *J. Appl. Phys.* **42**, 3451 (1970).

#### PICOSECOND SPECTROSCOPY OF POLAR DYE SOLUTIONS AT ANTISTOKES EXCITATION

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

In this work the process of orientational rearrangement of the solvate envelope in the solutions of complex organic molecules is examined at different temperatures with picosecond spectroscopic method. Exciting the ethanol solution of the unsubstituted rhodamine with a single picosecond pulse at the antistokes range, at the first (elementary) moment the amplification could be observed on the spectrum shifted to red with 6 nanometer compared to its usual position. In 350 picoseconds after the excitation, it could be observed that the spectrum shifted in the direction of blue, due to the orientational relaxation of the solvate envelope.