

IV МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРАМ НА ПЕРЕХОДАХ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ (AMPL'99)

PACS 61.25.Em; 61.44.Br; 78.20.Fm

Спектральные закономерности оптической анизотропии растворов красителей, наведенной лазерным излучением

Л.Г.Пикулик, В.А.Чернявский, А.Ф.Гриб

Проведены спектральные исследования наведенной квазикристалличности (количественной мерой которой является разность показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн $\Delta n = n_o - n_e$) растворов родаминов 6G и 4C в глицерине при возбуждении в видимой и УФ областях спектра поглощения. Показано, что обнаруженные спектральные зависимости Δn указанных растворов красителей, возбуждаемых в видимой (длинноволновой) и УФ (коротковолновой) областях спектра поглощения, объясняются в рамках осцилляторной модели молекулы. Предлагаемая в работе методика изучения наведенной оптической анизотропии растворов органических соединений позволяет надежно определять относительную ориентацию осцилляторов молекулы и тем самым относительную ориентацию электронных переходов в молекуле.

Ключевые слова: квазикристалличность, анизотропия, параметры Стокса, осцилляторы, родамин 6G, родамин 4C.

Введение

В работах [1–3] исследованы спектральные зависимости наведенной лазерным возбуждением оптической анизотропии растворов органических соединений. Показано, что возбужденный молекулярный раствор обладает в оптическом отношении свойствами одноосного кристалла, оптическая ось которого определяется направлением электрического вектора световой волны возбуждающего излучения. Количественной мерой анизотропии такой системы является разность $\Delta n = n_o - n_e$ (где n_o и n_e – показатели преломления обыкновенной и необыкновенной волн соответственно). Исследования были выполнены для двух органических соединений, характеризующихся различной симметрией спектров флуоресценции и поглощения.

Спектральная область исследований ограничивалась видимой областью. Возбуждение раствора (создание искусственной анизотропии) также осуществлялось в длинноволновой полосе поглощения. Обнаруженные при этом изменения Δn как по полосе флуоресценции, так и по полосе поглощения были рассмотрены в рамках известных теоретических представлений на основе осцилляторного моделирования молекул и взаимодействия осцилляторов с вынуждающим излучением. Экспериментально было установлено единообразие спектрального поведения Δn для системы, моделируемой в длинноволновом флуоресцентном переходе двухуровневой схемой электронных уровней, и системы с предполагаемой четырехуровневой схемой электронных уровней во флуоресцентном длинноволновом переходе.

Цель настоящей работы – изучение спектральных закономерностей оптической анизотропии растворов кра-

сителей при поляризованном возбуждении раствора в коротковолновой полосе поглощения. Применение поляризованного возбуждения в УФ области спектра дало возможность вовлечь в создание искусственной анизотропии новые осцилляторы молекул, ориентированные ортогонально осцилляторам длинноволновых переходов. Расширение спектрального диапазона исследований позволило оценить применение осцилляторной модели молекул в общем виде для описания анизотропии возбужденного молекулярного раствора как в УФ, так и в видимой области спектра.

1. Эксперимент

На рис.1 представлена оптическая схема эксперимента с поперечным возбуждением исследуемого раствора. Более подробно она описана в работе [4]. В данном случае для возбуждения исследуемого раствора и накачки лазера на красителе, применяемого в качестве источника зондирующего излучения (E_{pr} , λ_{pr}), использовались вторая и третья гармоники излучения лазера на ИАГ:Nd³⁺. Длительность импульса излучения лазера на ИАГ:Nd³⁺ составляла 15–20 нс, частота повторения – 1 Гц. Длительность зондирующего импульса равнялась 1–2 нс. Интенсивность зондирующего излучения выбиралась достаточно малой (намного меньше интенсивности воз-

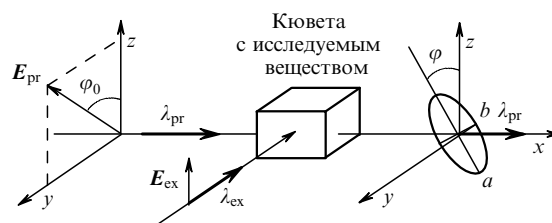


Рис.1. Оптическая схема эксперимента. Угол φ_0 задает ориентацию электрического вектора зондирующего излучения на входе в раствор, а угол φ – ориентацию большой оси a эллипса поляризации на выходе из раствора.

буждающего излучения), чтобы не оказывать существенного влияния на состояние анизотропии возбужденного раствора. Степень квазикристалличности возбужденного раствора оценивалась с помощью параметров Стокса для зондирующего излучения на выходе из кюветы с раствором [5]:

$$S_0 = I_{pr}(0, 0) + I_{pr}(90^\circ, 0),$$

$$S_1 = I_{pr}(0, 0) - I_{pr}(90^\circ, 0),$$

$$S_2 = I_{pr}(45^\circ, 0) - I_{pr}(135^\circ, 0),$$

$$S_3 = I_{pr}(45^\circ, \pi/2) - I_{pr}(135^\circ, \pi/2),$$

где $I_{pr}(\theta, \varepsilon)$ – экспериментально измеряемые интенсивности зондирующего излучения при различных установках анализатора (угол θ) и фазовой пластинки $\lambda/4$ (угол ε). Указанные параметры позволяют оценить состояние поляризации зондирующего излучения и определить разность фаз δ между обыкновенной и необыкновенной волнами. Модуль сдвига фаз между о- и е-компонентами дается выражением

$$\tan \delta = \frac{\tan 2\chi}{\sin 2\varphi},$$

где

$$\sin 2\chi = \frac{S_3}{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{1/2}}; \quad \tan 2\varphi = \frac{S_2}{S_1}; \quad \tan \chi = \pm \frac{b}{a};$$

знак χ определяет направление вращения эллипса с полуосями a и b . Для $\chi < 0$ получаем правое вращение (в этом случае $\delta < 0$), а для $\chi > 0$ – левое ($\delta > 0$). Разность Δn определялась по формуле

$$\Delta n = \frac{\lambda \delta}{2\pi l},$$

где l – толщина кюветы в направлении распространения зондирующего излучения.

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

В качестве исследуемых объектов были выбраны растворы родаминов 6G и 4C в глицерине. Выбор данного растворителя связан с тем обстоятельством, что время броуновской вращательной диффузии молекул красителя в растворе глицерина намного превышает время их жизни в возбужденном состоянии. Такой возбужденный раствор за время его зондирования можно рассматривать как систему жестко закрепленных молекул активатора.

Перейдем к рассмотрению экспериментальных данных. На рис.2 (светлые точки) представлена спектральная зависимость Δn для глицеринового раствора родамина 6G при его возбуждении в УФ области спектра поглощения ($\lambda_{ex} = 354$ нм). Отметим, что аналогичные результаты были получены и для раствора родамина 4C в глицерине. Интенсивность полосы флуоресценции и поглощение в УФ и видимой областях спектра нормированы на максимумы; истинное отношение интенсивностей полос поглощения в УФ и видимой областях спектра составляет 1/7.

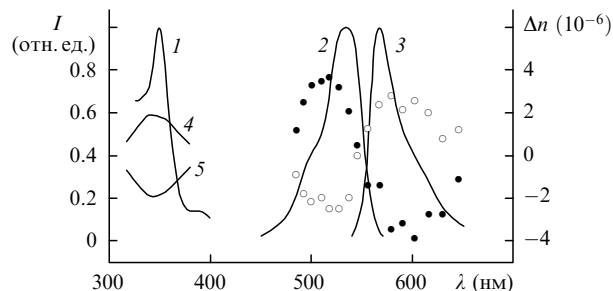


Рис.2. Спектры полос поглощения (1, 2) и флуоресценции (3), спектральные зависимости разности показателей преломления Δn , полученные при возбуждении в полосу 1 (○, $\lambda_{ex} = 354$ нм) и в полосу 2 (●, $\lambda_{ex} = 532$ нм), а также предполагаемые спектральные зависимости разности показателей преломления Δn при возбуждении в УФ полосу (4) и длинноволновую полосу в видимой области спектра поглощения (5) раствора родамина 6G в глицерине с концентрацией красителя $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Интенсивность излучения на $\lambda_{ex} = 354$ и 532 нм составляла 0.3 МВт/см².

Из рис.2 видно, что спектральная зависимость $\Delta n(\lambda_{pr})$ при вертикальной поляризации возбуждающего излучения имеет условно синусоидальный вид. При этом в полосе длинноволнового поглощения $\Delta n < 0$, в полосе флуоресценции $\Delta n > 0$. При переходе от полосы поглощения к полосе флуоресценции осуществляется плавный непрерывный переход от отрицательных Δn к положительным.

Указанная зависимость $\Delta n(\lambda_{pr})$ при возбуждении в УФ области спектра поглощения ($\lambda_{ex} = 354$ нм) по своему характеру условно зеркально-симметрична зависимости $\Delta n(\lambda_{pr})$ при возбуждении в длинноволновой полосе поглощения (темные точки на рис.2; $\lambda_{ex} = 532$ нм) относительно оси абсцисс. Последняя зависимость была обнаружена нами ранее и объяснена в рамках осцилляторной модели молекул, взаимодействующих с зондирующим вынуждающим излучением [1–3]. Рассмотрим возможность применения этой модели к новой спектральной зависимости Δn при возбуждении в УФ области спектра поглощения.

Отметим вначале общеизвестные факты. У родамина 6G осцилляторы длинноволнового поглощения и флуоресценции параллельны, осциллятор следующей коротковолновой полосы поглощения перпендикулярен им [6]. В общем случае указанные осцилляторы являются дисперсионными центрами и в итоге определяют показатель преломления системы. Очевидно, что чем больше ориентированных в заданной плоскости молекул-осцилляторов, соответствующих данной поляризации зондирующей световой волны, тем больше для этой волны показатель преломления раствора. Известно, что распределение возбужденных молекул по углу η относительно вертикальной ориентации электрического вектора световой волны возбуждающего излучения пропорционально $\cos^2 \eta$. Однако при качественном объяснении рассматриваемого явления распределение молекул по углу η учитывать не будет.

Перейдем к рассмотрению зависимости $\Delta n(\lambda_{pr})$ при возбуждении в УФ области спектра. Оценим поведение Δn при возбуждении раствора в коротковолновой полосе поглощения. При вертикальной ориентации плоскости поляризации возбуждающего излучения в изотропном растворе возбуждаются прежде всего молекулы с вертикальной ориентацией осциллятора коротковолнового поглощения. В основном состоянии остаются преимущественно молекулы с горизонтальной ориентацией ко-

ротковолнового поглощения и с вертикальной ориентацией осциллятора длинноволнового поглощения. Такая молекулярная система обладает всеми свойствами оптической анизотропии (квазикристалла) и, следовательно, разными показателями преломления для обыкновенной и необыкновенной волн. При взаимодействии зондирующего излучения с вертикальной поляризацией с молекулярной системой формируется показатель преломления n_e , а при горизонтальной ориентации плоскости поляризации световой волны – показатель преломления n_o . Поскольку вертикально расположенных осцилляторов длинноволнового поглощения относительно больше, чем горизонтальных, то $n_e > n_o$ и $\Delta n < 0$.

Рассмотрим поведение Δn в полосе флуоресценции. Как отмечалось, осциллятор испускания молекулы перпендикулярен осциллятору поглощения коротковолнового перехода. Следовательно, после возбуждения в результате внутренней перестройки молекулы вертикально возбужденные осцилляторы «переходят» в горизонтально возбужденные, соответствующие основному флуоресцентному уровню. Создается система, в которой относительное число горизонтально возбужденных осцилляторов больше числа вертикальных: $n_o > n_e$ и $\Delta n > 0$.

Закономерности поведения $\Delta n(\lambda_{pr})$ при вертикальной поляризации световой волны возбуждения в длинноволновой видимой полосе поглощения подробно рассмотрены в работах [1–3]. В этих работах показано, что в длинноволновой полосе поглощения при возбуждении обедняется основное состояние с вертикально ориентированными молекулами-осцилляторами. Относительное число горизонтально ориентированных молекул-осцилляторов больше уменьшенного числа вертикально ориентированных молекул-осцилляторов, и создаются условия для $n_o > n_e$ и $\Delta n > 0$. В возбужденном состоянии оказываются молекулы с осцилляторами, ориентированными параллельно осцилляторам поглощения. При этом преимущественная ориентация осцилляторов-молекул соответствует ориентации поляризации возбуждающей световой волны и, естественно, является вертикальной. Следовательно, так ориентированных возбужденных молекул-осцилляторов больше, чем молекул-осцилляторов с горизонтальной ориентацией ($n_e > n_o$), и поэтому $\Delta n < 0$.

Отдельно рассмотрим условно-зеркальную симметрию $\Delta n(\lambda_{pr})$ при возбуждении в длинноволновой и коротковолновой полосах поглощения (см. рис.2). Как показывают наши исследования, эта зеркально-симметричная зависимость $\Delta n(\lambda_{pr})$ является доказательством ортогональности осцилляторов первой (длинноволновой) и второй (УФ) полос поглощения. Таким образом, предлагаемая в настоящей работе методика изучения наведенной анизотропии растворов органических соединений позволяет надежно определять ориентацию осцилляторов молекулы, т. е. тем самым определять ориентацию электронных переходов в молекуле.

Отдельно остановимся на поведении $\Delta n(\lambda_{pr})$ во второй полосе поглощения при возбуждении в той же полосе. Вследствие экспериментальных трудностей эта зависимость нами не наблюдалась. Однако очевидно, что в силу высказанных выше соображений и наблюдаемых закономерностей Δn во всей полосе поглощения будет положительным. Действительно, при возбуждении в основном состоянии уменьшается число молекул коротковолновых осцилляторов, ориентированных вертикально.

В основном состоянии остается относительно большее число молекул коротковолновых осцилляторов, ориентированных горизонтально, и вследствие этого $n_o > n_e$ и $\Delta n > 0$. На рис.2 кривой 4 показана предполагаемая зависимость $\Delta n(\lambda_{pr})$ во второй полосе поглощения при возбуждении в той же полосе. В то же время при возбуждении в первой длинноволновой полосе предполагаемая спектральная зависимость Δn (кривая 5) должна быть отрицательной.

Следует сделать некоторые общие замечания, касающиеся знака Δn . В кристаллооптике принято рассматривать разность $\Delta n = n_o - n_e$, поэтому знак Δn будет определяться соотношением величин n_o и n_e . Теоретические работы [7, 8] рассматривают фазовый отклик растворов (изменение показателя преломления) при интенсивном изотропном возбуждении. В этом случае предсказывается, что разность показателей преломления невозбужденного и возбужденного растворов в длинноволновой полосе поглощения положительна, а в полосе флуоресценции – отрицательна. Качественно это соответствует результатам известных экспериментальных работ [1–3, 9] по определению $\Delta n = n_o - n_e$. Однако следует подчеркнуть, что в цитируемых экспериментальных работах возбуждение раствора осуществлялось линейно поляризованным излучением и исследуемые системы, естественно, были анизотропны. Это означает, что качественное совпадение результатов теории для изотропного случая и эксперимента с заданной анизотропией в известном смысле случайно. Если считать, что $\Delta n = n_e - n_o$, то результаты указанной теории и эксперимента по знаку будут противоположны.

Не менее существенным будет другой реальный молекулярный фактор, связанный с различием ориентаций осцилляторов разных электронных полос поглощения. При возбуждении раствора красителя линейно поляризованным излучением удается выявить ориентацию разных осцилляторов поглощения в скелете молекулы по изменению знака Δn . В то же время при изотропном возбуждении для всех полос поглощения знак Δn будет одинаков (в работах [7, 8] Δn в длинноволновой полосе поглощения положительно). Действительно, обеднение основного состояния молекул красителя под действием возбуждающего излучения за счет переходов на любой верхний электронно-колебательный уровень только уменьшит показатель преломления раствора в сравнении с его начальным значением до возбуждения.

В добавление ко всему вышеизложенному в историческом плане следует отметить работы [10, 11], где впервые было обращено внимание на то важное обстоятельство, что возбужденный поляризованным излучением молекулярный раствор в оптическом отношении подобен одноосному оптическому кристаллу.

Подводя общий итог работы, следует сказать, что основным ее результатом является принципиально новый вывод о том, что осцилляторная модель молекулы, успешно применяемая при описании закономерностей поляризованного спонтанного и вынужденного излучения [6, 12], позволяет описать и объяснить закономерности анизотропии (квазикристалличности) растворов органических соединений, наведенной оптическим поляризованным возбуждением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-274).

1. Пикулик Л.Г., Чернявский В.А., Рудик К.И., Гриб А.Ф. *ДАН*, **362**, 339 (1998).
2. Чернявский В.А., Пикулик Л.Г., Рудик К.И., Гриб А.Ф. *ЖПС*, **65**, 486 (1998).
3. Chernyavsky V.A., Pikulik L.G., Rudik K.I., Grib A.F. *Quantum Semiclass. Opt.*, **10**, 459 (1998).
4. Чернявский В.А., Пикулик Л.Г., Рудик К.И., Гриб А.Ф. *ЖПС*, **63**, 242 (1996).
5. Борн М., Вольф Э. *Основы оптики* (М., Наука, 1970).
6. Lascowicz J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy* (N.Y., Plenum Press, 1983).
7. Кабанов В.В., Рубанов А.С. *ДАН БССР*, **23**, 34 (1980).
8. Васильева М.А., Гульбинас В., Кабелка В., Масалов А.В. и др. *Квантовая электроника*, **11**, 1431 (1984).
9. Вищакас Ю., Гульбинас В., Кабелка В. *Квантовая электроника*, **12**, 1989 (1985).
10. Бонч-Бруевич А.М., Разумова Т.К., Старобогатов И.О. *Оптика и спектроскопия*, **44**, 957 (1978).
11. Рудик К.И., Ярошенко О.И., Пикулик Л.Г. *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **42**, 631 (1978).
12. Пикулик Л.Г., Чернявский В.А. *ЖПС*, **56**, 721 (1992).

L.G.Pikulik, V.A.Chernyavskii, A.F.Grib. Spectral properties of optical anisotropy induced by laser radiation in dye solutions.

Spectral studies of induced quasi-crystal properties (which can be quantitatively characterised by the difference in the refractive indices of ordinary and extraordinary waves, $\Delta n = n_o - n_e$) in Rhodamine 6G and Rhodamine 4C solutions in glycerine excited in the visible and UV ranges of the absorption spectrum are presented. It is demonstrated that the observed spectral dependences of Δn of these dye solutions excited in the visible (long-wavelength) and UV (short-wavelength) ranges of the absorption spectrum can be interpreted in terms of an oscillator model of a molecule. The proposed method for the analysis of induced optical anisotropy in solutions of organic compounds allows the relative orientation of oscillators in a molecule and, thus, the relative orientation of electronic transitions in a molecule to be determined in a reliable way.