

ДИХРОИЗМ ПРОСВЕТЛЕНИЯ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ

М. А. Васильева, В. И. Кабелка, В. И. Малышев,
А. В. Масалов, А. А. Миляускас

УДК 535.8

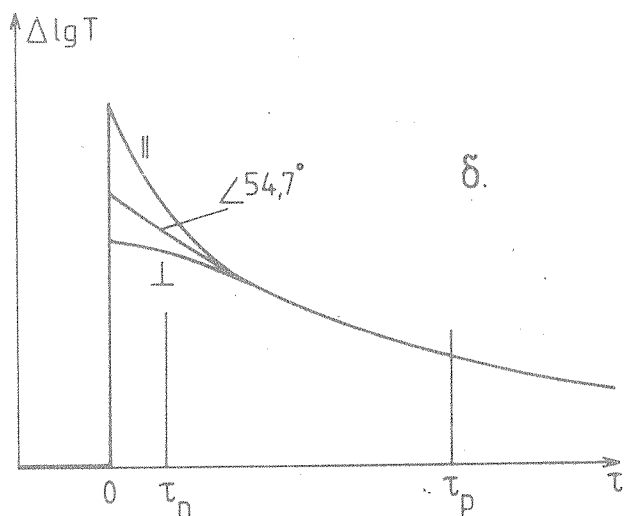
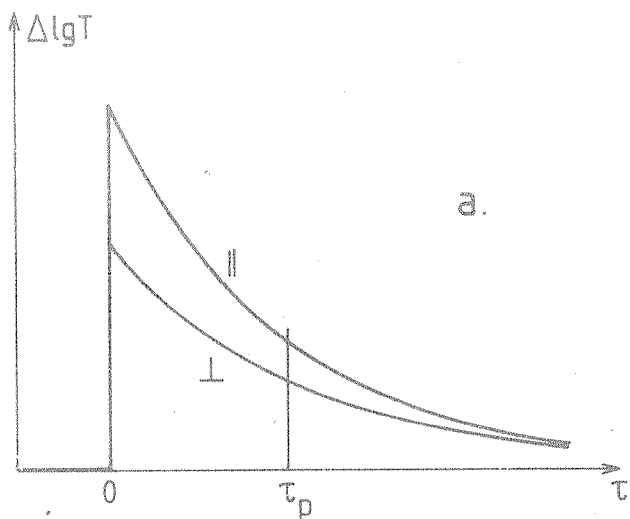
С помощью пикосекундных световых импульсов проведено наблюдение дихроизма просветления растворов красителей, связанного с анизотропией молекул. Показано, что дихроизм просветления наблюдается независимо от соотношения времени релаксации и времени поворотной диффузии молекул красителя.

Молекулы красителя, как правило, анизотропны. Вероятность их возбуждения зависит от ориентации молекулы по отношению к электрическому вектору световой волны. В отсутствие мощных световых потоков раствор красителя с анизотропными молекулами является изотропным: оси молекул случайно и равновероятно распределены по направлениям. Под действием мощного короткого импульса линейно поляризованного излучения изотропия раствора нарушается. Возбужденными окажутся молекулы, оси которых по направлению близки к направлению электрического вектора светового поля. Среди невозбужденных молекул останутся те, оси которых приблизительно перпендикулярны вектору поля. Возникает наведенный световым полем дихроизм раствора. После действия импульса изотропия раствора восстанавливается. Восстановлению изотропии раствора способствует поворотная диффузия молекул, происходящая под действием ударов молекул окружения. Таким образом, релаксация просветления раствора красителя к исходному состоянию происходит не только вследствие релаксации электронного возбуждения молекул, но также и из-за их поворотной диффузии.

При анализе поглощения раствора слабым импульсом линейно

поляризованного света наведенный дихроизм проявится в зависимости величины пропускания от ориентации плоскости поляризации пробного импульса по отношению к возбуждающему. Согласно теоретическим расчетам $|I|$ пропускание раствора при параллельных поляризациях возбуждающего и пробного импульсов должно быть выше, чем при перпендикулярных. Процесс релаксации просветления раствора красителя к исходному состоянию зависит от соотношения времени релаксации возбуждения τ_p и времени поворота молекул τ_n . При $\tau_p \ll \tau_n$ процесс релаксации просветленного состояния раствора происходит по экспоненте с временем τ_p при любом угле между плоскостями поляризации пробного импульса и возбуждающего (рис. 1, а). При $\tau_p \gg \tau_n$ процесс релаксации просветления неэкспоненциален и происходит по разному, в зависимости от указанного угла между плоскостями поляризации (рис. 1, б). При параллельных поляризациях пробного и возбуждающего импульсов повороты молекул приводят к ускорению процесса релаксации просветления, а при ортогональных - к его замедлению. В этом случае за время поворотной диффузии τ_n различие в просветлении для разных углов между плоскостями поляризации исчезает и в дальнейшем процесс релаксации просветления происходит только за счет релаксации возбуждения. т.е., по экспоненте с временем τ_p . Существует такой угол между плоскостями поляризации возбуждающего и зондирующего импульсов, когда релаксация просветления происходит экспоненциально с постоянной времени $\tau_p/2$. Величина этого угла не зависит от степени возбуждения красителя и составляет $\text{arctg}\sqrt{2} = 54,7^\circ$. Измерение с такой ориентацией плоскостей поляризации импульсов позволяет упростить обработку экспериментальных данных и независимо от τ_n определить время релаксации электронного возбуждения красителя τ_p . В общем же случае релаксация просветления неэкспоненциальна и характеризуется двумя временами, τ_p и τ_n . Зависимость пропускания раствора красителя от времени задержки пробного импульса τ описывается соотношением:

$$\begin{aligned} \ln T_{II}(\tau) &= \ln T_0 + e^{-\tau/\tau_p} P(A + 2Be^{-\tau/\tau_n}), \\ \ln T_{I}(\tau) &= \ln T_0 + e^{-\tau/\tau_p} P(A - 2Be^{-\tau/\tau_n}), \end{aligned} \quad (I)$$



Р и с. I. Качественный ход зависимости просветления раствора красителя $\Delta \ln T = \ln T - \ln T_0$ от времени задержки τ при параллельной (||), перпендикулярной (\perp) и промежуточной ($54,7^\circ$) ориентациях плоскости поляризации пробного импульса по отношению к возбуждающему: а) $\tau_p \ll \tau_n$, б) $\tau_p \gg \tau_n$

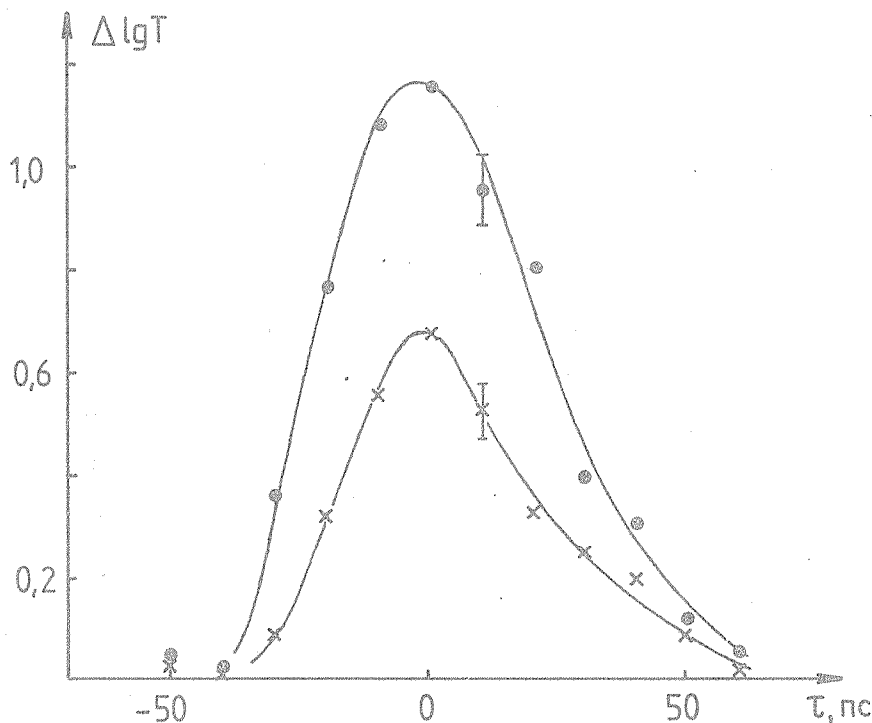
где T_0 — начальное пропускание раствора, T_{\parallel} и T_{\perp} — пропускание при параллельных и ортогональных плоскостях поляризации возбуждающего и пробного импульсов. Величины A и B зависят от энергии возбуждающего импульса, а величина B зависит кроме того от степени анизотропии молекул (для изотропных молекул $B = 0$).

В данной работе приводятся результаты экспериментального изучения наведенного с помощью пикосекундных световых импульсов дихроизма просветления растворов красителей как в условиях, когда время релаксации возбуждения молекул τ_p меньше времени поворотной диффузии τ_n , так и в условиях обратного соотношения этих времен.

Исследования проведены по стандартной методике с возбуждающим и пробным импульсами на автоматизированной установке пикосекундного лазерного спектрометра [3]. Возбуждение растворов красителей осуществлялось импульсом линейно поляризованного света длительностью 30 пс на длине волны 1064 нм. Просветление растворов анализировалось через оптическую задержку пробным импульсом линейно поляризованного света той же длительности и длины волны. Наклон плоскости поляризации пробного импульса по отношению к плоскости поляризации возбуждающего варьировался.

Результаты проведенных измерений для случая $\tau_p \ll \tau_n$ представлены на рис. 2. Они получены с красителем № 3955, растворенным в нитробензоле, время релаксации которого равно $\tau_p = 35$ пс. Как видно из кривых, дихроизм просветления значителен: $T_{\parallel}/T_{\perp} = 3$ в области нулевых задержек пробного импульса при исходном пропускании 5%. Поскольку время поворотной диффузии молекул этого красителя велико по сравнению с временем релаксации возбуждения, то оно в данных измерениях не проявлялось (также, как на рис. 1, а).

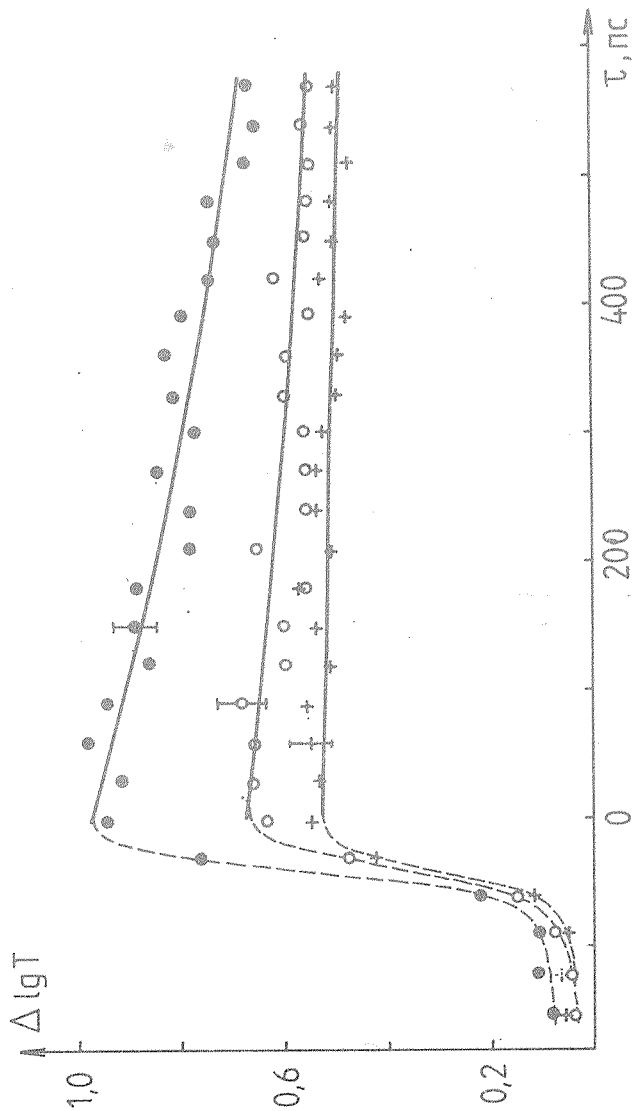
Результаты проведенных измерений для случая $\tau_p \ll \tau_n$ представлены на рис. 3. Они получены для красителя № 1052, растворенного в нитробензоле, $T_0 = 5\%$. Из кривых также видно проявление значительного дихроизма: $T_{\parallel}/T_{\perp} = 2,8$ при нулевых задержках пробного импульса. Из данных рис. 3 следует, что время поворотной диффузии $\tau_n = (0,7 \pm 0,1)$ нс. Измерения при



Р и с. 2. Зависимость просветления раствора красителя № 3955 в нитробензоле от времени задержки пробного импульса τ при параллельной (●) и перпендикулярной (x) ориентациях плоскости поляризации пробного импульса по отношению к возбуждающему

угле между плоскостями поляризации возбуждающего и пробного импульсов равном $54,7^\circ$ позволили определить время τ_p (рис. 1, 6, рис. 3). Получено значение $\tau_p = \left[3 \pm \frac{2}{1} \right]$ нс. Данные с красителем № 1052 хорошо аппроксимируются зависимостью (1) с $A = 0,67$, $B = 0,15$, $\tau_p = 3$ нс, $\tau_n = 0,7$ нс.

Аналогичные измерения проводились с красителем № 1052, растворенным в дихлорэтано. Измеренное значение времени поворотной диффузии составляет в этом случае $(0,5 \pm 0,1)$ нс. Приведенные значения времени поворотной диффузии красителя



Р и с. 3. Зависимость просветления раствора красителя № 1052 в нитробензоле от времени задержки пробного импульса τ при параллельной (●) перпендикулярной (+) и промежуточной (○) ориентациях плоскости поляризации пробного импульса по отношению к возбуждаемому. Сплошные кривые — аппроксимации экспериментальных данных зависимостями (1)

№ 1052 в разных растворителях согласуются с величинами вязкости растворителей.

Таким образом, экспериментально показано, что дихроизм просветления растворов красителей с анизотропными молекулами имеет место при возбуждении пикосекундными световыми импульсами независимо от соотношения времени релаксации электронного возбуждения и времени поворотной диффузии. Процесс поворотной диффузии молекул вносит вклад в процесс релаксации просветленного состояния красителей и при $\tau_n \leq \tau_p$ его необходимо учитывать в измерениях времени релаксации красителей методом возбуждающего и пробного импульсов.

В заключение отметим, что анизотропия молекул красителей позволяет двумя световыми пучками с ортогональными поляризациями создавать в растворах решетки наведенного дихроизма. Эта возможность была использована для подавления тепловых решеток в красителях при измерениях их пикосекундных времен релаксации /4/.

Поступила в редакцию
1 июля 1981 г.

Л и т е р а т у р а

1. A. Von Jena, HE Lessing, Opt. Quant. Electr., 11, 419(1979).
2. D. Schubert, H. Wabnitz, B. Wilhelmi, Forschungsergebnisse N/79/20, Friedrich-Shiller Universitat, Jena, GDR, 1979.
3. A. Barila et al. Proc. of the Second International Symposium, UPS-80, GDR, 1980.
4. П. С. Анциферов и др., Краткие сообщения по физике ФИАН № 2, 37 (1981).