

## **ДВУХКВАНТОВЫЕ АНТИСТОКСОВЫ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ КРАСИТЕЛЕЙ**

*А.П.Ведута, М.Д.Галакин, Б.П.Курсанов, З.А.Чижикова*

Ниже сообщается об экспериментальном наблюдении в органических красителях антистоксового комбинационного рассеяния на электронных состояниях молекул и люминесценции из второго возбужденного электронного состояния.

В применяемых в качестве просветляющихся фильтров красителях люминесценция при переходах из второго возбужденного состояния в основном наблюдается довольно легко, и ее исследованию посвящена, например, работа [1]. Однако, при более тщательном исследовании спектров наряду с максимумами такой люминесценции можно обнаружить также значительно более слабые максимумы, положение которых энергетически совпадает с линиями антистоксового комбинационного рассеяния на первом возбужденном электронном состоянии.

К настоящему времени имеется уже несколько экспериментальных работ, в которых исследовалось стоксово комбинационное рассеяние на электронных состояниях. Обзор их дается, например, в [2]. Антистоксово рассеяние наблюдалось, по-видимому, только в работе [3], в которой предварительно возбужденные ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине, подвергались воздействию излучения неодимового ОКГ с длиной волны 1,06 мк. В красителях же такие процессы, насколько нам известно, ранее не наблюдались вообще, хотя с нашей точки зрения они являются довольно благоприятными объектами для экспериментов.

В нашем эксперименте излучение импульсного рубинового или неодимового ОКГ с пиковой мощностью около 50 *Мвт* и длительностью импульса 20 *нсек* падало на кювету с раствором красителя, имеющем концентрацию порядка  $10^{16}$  *см<sup>-3</sup>*. Спектр рассеянного в боковом направлении излучения снимался по точкам с помощью монохроматора, ФЭУ и осциллографа. Контроль мощности импульсов ОКГ проводился с помощью второго ФЭУ.

Примерная схема электронно-колебательных полос красителя с обозначением рассматриваемых процессов показана на рис.1. Процессы, наблюдаемые в нашем эксперименте, обозначены через 7 и 8. Как это следует из рисунка для получения антистоксового комбинационного рассеяния 8 атомную или молекулярную систему необходимо предварительно перевести в возбужденное состояние.

Полученные нами для красителей трех типов спектры антистоксовой люминесценции показаны с поправкой на спектральную чувствительность аппаратуры на рис.2. Во всех приведенных на рис.2 случаях максимум люминесценции, соответствующий процессу 8, наблюдался на коротковолновом склоне максимума, соответствующего процессу 7, а его положение довольно хорошо совпадало с суммой энергий 3 и 4 на рис.1. К сожалению, для полиметинового красителя точное значение максимума энергии 3 нам измерить не удалось, однако, как видно из рис.2, *а*, равная  $5000$  *см<sup>-1</sup>* разность энергий квантов рубинового и неодимового ОКГ довольно хорошо совпадает с разностью энергий соответствующих максимумов 570 и 440 *нм*. Доказательством предполагаемого нами процесса 8 является также то, что при возбуждении полиметинового красителя слабым излучением второй гармоники с длиной волны 530 *нм* из основного состояния соответствующий процессу 8 максимум отсутствовал, а наблюдался только процесс 7.

Как показывают теоретические оценки, при насыщении перехода 1 искомый процесс 8 должен быть линейным по мощности возбуждающего лазерного излучения. Наши эксперименты показали, что интенсивности во всех наблюдавшихся нами максимумах антистоксовой люминесценции как для процессов 8, так и для процессов 7 в пределах одного-двух порядков были линейными по мощности возбуждения. Только при мощности, недостаточной для просветления красителя, наблюдался переход к более крутой, чем линейная, зависимости. Линейность указывает на то, что наблюдаемые процессы не являются результатом двухфотонного возбуждения примесей, так как в противном случае зависимость от мощности была бы квадратичной. Линейность процесса 7 при насыщении перехода 1 очевидна [1].

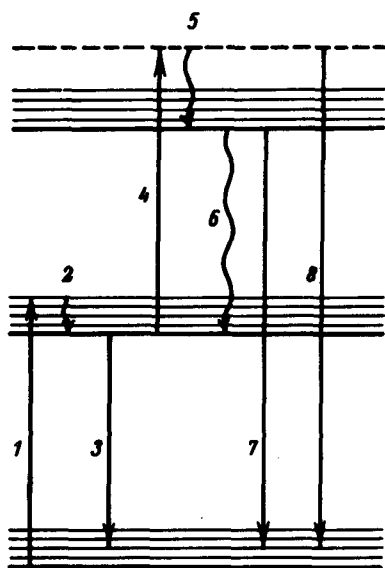


Рис.1. Схема энергетических уровней и переходов: 1 – поглощение кванта ОКГ, 2 – релаксация в нижние состояния, 3 – одноквантовая люминесценция, 4 – поглощение кванта ОКГ с переходом на виртуальный уровень, 5 – релаксация в нижние состояния, 6 – безызлучательная релаксация в первое возбужденное состояние, 7 – люминесценция из второго возбужденного состояния, 8 – антистоксово комбинационное рассеяние

Была измерена также поляризация в различных максимумах люминесценции при наблюдении в поперечном относительно возбуждающего пучка направлении. В полиметиновом красителе № 7 при возбуждении неполяризованным излучением неодимового ОКГ поляризационное отношение  $I_{\perp} / I_{\parallel}$  в максимуме 570 нм оказалось равным  $0,74 \pm 0,12$ . Для красителя № 10 это отношение при возбуждении поляризованным излучением рубинового ОКГ в максимумах 380 и 450 нм равно соответственно  $0,63 \pm 0,05$  и  $0,50 \pm 0,06$ . Из теории комбинационного рассеяния следует, что для переходов с симметричным тензором поляризуемостей это отношение при возбуждении поляризованным и неполяризованным излучением равно соответственно  $6/7$  и  $3/4$ . Найденные в эксперимен-

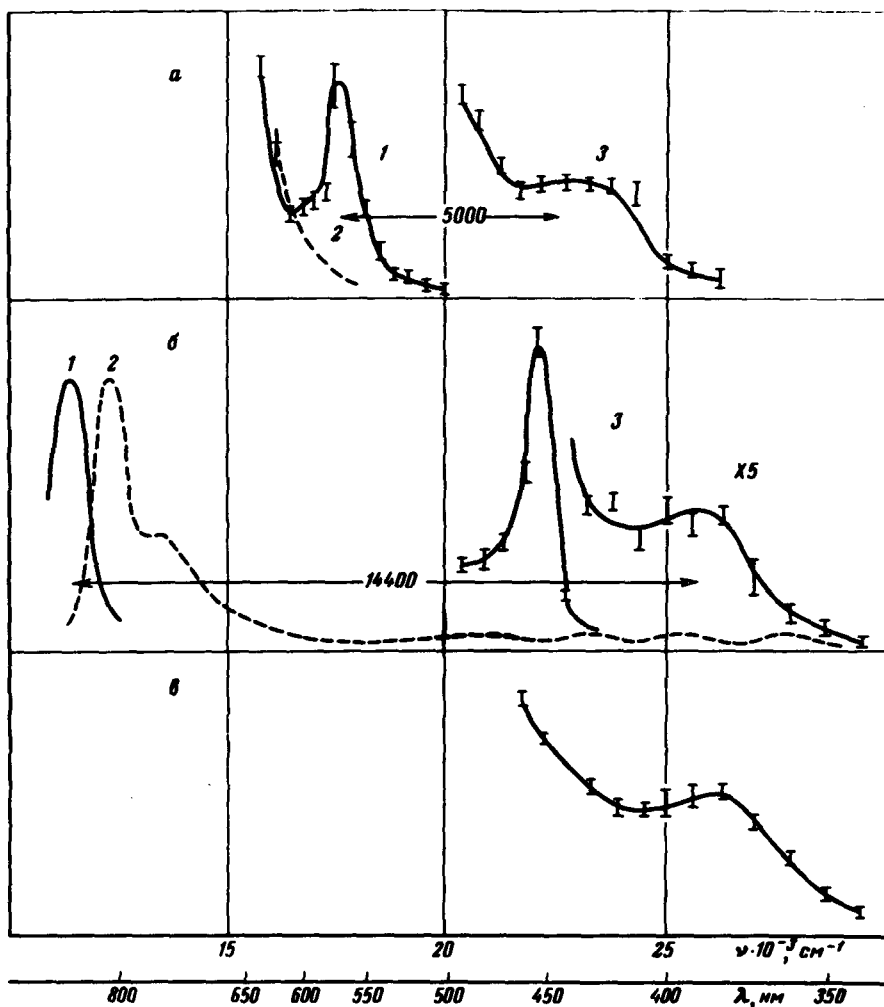


Рис.2. Спектры люминесценции: а – раствор полиметилового красителя № 7 из [5] в этиловом спирте, максимум поглощения 1 около 1000 нм, максимум процесса 3 – 1150 нм, соответствующие процессу 8 максимумы 1 и 3 получены при возбуждении 1060 и 694 нм, кривая 2 получена при возбуждении 350 нм непосредственно из основного состояния, стрелками показана разность энергий квантов 1060 и 694 нм в  $\text{см}^{-1}$ ; б – раствор красителя № 10 из [5] в этиловом спирте, кривая 2 – спектр поглощения, кривая 1 – спектр одноквантовой люминесценции 3, кривая 3 – при возбуждении 694 нм (масштаб ее правой части увеличен в 5 раз), стрелками показана энергия кванта возбуждения в  $\text{см}^{-1}$ ; в – раствор фталоцианина в толуоле при возбуждении 694 нм, максимум поглощения 1 около 694 нм, максимум одноквантовой люминесценции 3 – 740 нм

те поляризационные отношения для процесса 7 несколько ниже. Однако в разных максимумах они разные, что указывает на различную их природу. Заниженное поляризационное отношение можно объяснить перекрытием спектров процессов 7 и 8. Для процесса 7 найденное экспериментально поляризационное отношение не противоречит теории, если принять во внимание малое время жизни в возбужденном состоянии.

Абсолютная калибровка чувствительности аппаратуры с помощью эталонной лампы позволила нам измерить сечение процесса 8. Оно оказалось порядка  $10^{-27} - 10^{-28} \text{ см}^2$ . Теоретические же оценки сечения по формуле

$$\sigma \sim \frac{4\omega^2 d^4}{\hbar^2 c^4},$$

в которой  $\omega$  — средняя циклическая частота переходов, а  $d$  — дипольный момент, дают значения от  $10^{-26}$  до  $10^{-29} \text{ см}^2$ . Теоретическую оценку сечения можно получить также, определив  $d^4$  из экспериментальных результатов по двухфотонному поглощению [4]. Такая оценка дает сечение порядка  $10^{-27} \text{ см}^2$ , что хорошо согласуется с нашими измерениями.

Следует также указать на некоторые недостатки даваемой нами интерпретации. Так, например, все коротковолновые максимумы процесса 8 на рис.2 кажутся несколько шире соответствующих им максимумов одноквантовой люминесценции, а в случае рис.2,а максимум 3 даже несколько сдвинут в коротковолновую область. Однако из-за того, что эти максимумы перекрываются с максимумами процессов 7, судить о их действительной ширине и точном положении по виду кривых рис.2 нельзя. Для этого необходимо провести их разделение. Данных для проведения такой процедуры пока недостаточно. Укажем также на то, что для характерных времен жизни рассматриваемых процессов порядка  $10^{-11} \div 10^{-13} \text{ сек}$  релаксация 2 происходит, по-видимому, не полностью, что и может давать уширение и сдвиг в коротковолновую сторону.

Физический институт  
им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
19 декабря 1969 г.

## Литература

- [1] W.E.K.Gibbs. Appl. Phys. Lett., 11, 113, 1967.
  - [2] Я.С.Бобович. УФН, сер. физ. 97, 62, 1969.
  - [3] J.Ducuing, G.Hanchecorne, A.Musyrowicz, F.Prader e. Phys. Lett., 28A, 746, 1969.
  - [4] М.Д.Галанин, З.А.Чижикова. Письма в ЖЭТФ, 4, 41, 1966.
  - [5] Л.Д.Деркачева, А.И.Крымова, Б.И.Малышев, А.С.Маркин. Письма в ЖЭТФ, 7, 468, 1968; Л.Д.Деркачева, А.И.Крымова, А.Ф.Бомпе, И.И.Левкоев. Опт. и спектр., 25, 723, 1968.
-