

при исследовании сложных спектральных линий, при определении параметров полос поглощения, зарегистрированных для объектов, обладающих сильным рассеянием, и в ряде других случаев. Уравнения (5) и (6) можно применить к экспериментальному массиву с включенной аналитической модельной линией с известными a и Δ и использовать ее в качестве репера, с помощью которого определяются абсолютные значения параметров компонент спектра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Антипова-Каратаева И. И., Казанова Н. И. Журн. прикл. спектр., 1971, 14, с. 1093. [2] Pitha J., Jones R. Can. J. Chem., 1966, 44, p. 3031. [3] Kuntz I. D., Loach P. A., Cablin M. Biophys. J., 1964, 4, p. 227. [4] Madams W. F. Appl. Spectr., 1980, 34, N 3, p. 245—267.

Поступила в редакцию
21.05.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, Т. 26, № 2

УДК 621.378.325

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТОТЫ

С. А. Плешанов, В. В. Шувалов

(кафедра общей физики и волновых процессов)

1. Одним из основных достоинств приемных систем на основе параметрического преобразования частоты (ППЧ) является их высокое быстродействие [1—4], обусловленное нерезонансным характером квадратичной электронной нелинейности. Времена отклика составляют менее чем $10^{-14} \div 10^{-15}$ с. Хотя это обстоятельство было отмечено уже в первых работах по ППЧ [1], до настоящего времени оно не нашло должного широкого практического применения.

Лишь несколько авторов (см., например, [5—7]) сообщали об использовании этого метода для исследования субнаносекундной кинетики релаксации возбуждения в органических красителях и полупроводниках.

2. Основой методов исследования кинетики возбуждения является принцип временного стробирования, который может быть реализован различными способами [8]. В случае ППЧ пикосекундный импульс света возбуждает среду, что приводит к нестационарной флуоресценции. Процесс ее последующего параметрического смещения с импульсом накачки — временным стробом — формирует в нелинейном кристалле преобразователя регистрируемый сигнал на суммарной (разностной) частоте [6, 7]. Таким образом проводится исследование динамики затухания флуоресценции. Временное разрешение метода определяется длительностью импульсов накачки и возбуждения.

Описанная схема измерений обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными [8]. Во-первых, использование ППЧ позволяет исследовать процессы в спектральной области от видимого до среднего ИК диапазона. Перестройка полосы преобразователя осуществляется поворотом кристалла. Во-вторых, процесс ППЧ линеен относительно интенсивности накачки и вносит минимальную нестабильность в регистрируемый сигнал. В-третьих, метод является бесфоновым, что резко повышает точность измерений.

Энергетические, спектральные и угловые параметры преобразователей частоты подробно освещены в литературе [2], и на них мы останавливаться не будем.

3. Экспериментальное исследование динамики флуоресценции растворов органических красителей проводилось на установке, показанной на рис. 1. Задающим генератором является лазер на АИГ с пассивной синхронизацией мод (1). Пикосекундный моноимпульс выделялся электрооптическим затвором с разрядником (2) по стандартной методике. Частота излучения генератора удваивалась в кристалле *KDP* (3) толщиной 4 см.

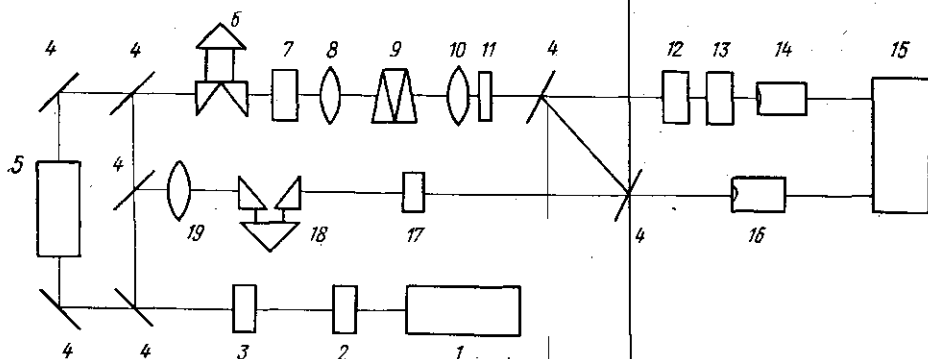


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — задающий генератор; 2 — система выделения моноимпульса; 3, 12 — кристалл *KDP*; 4 — зеркала; 5 — лазер на красителе; 6, 18 — линии задержки; 7 — вращатель поляризации; 8, 10, 19 — линзы; 9 — кювета с красителем; 11, 13 — фильтры; 14, 16 — фотоприемники; 15 — система регистрации; 17 — поляроид

Излучение основной частоты направлялось зеркалами (4) в преобразователь (12) (кристалл *KDP* толщиной 1 см), и после поляризационной селекции (17) использовалось в качестве накачки. Объектив (19) формировал перетяжку пучка радиусом 1,5 мм. Величина конфокального параметра (около 4 м) позволяла пренебречь расходимостью излучения при изменении оптического пути (6) в пределах 3 нс.

Основная часть энергии излучения второй гармоники (ВГ) использовалась для возбуждения раствора исследуемого красителя в клиновидной кювете (9) толщиной около 3 мм. Фокусировка пучка проводилась объективом (8), а необходимая поляризация устанавливалась вращателем поляризации (7). Для исключения влияния вынужденных процессов в качестве окон кюветы использовались клиновидные стеклянные подложки, а энергия импульсов возбуждения поддерживалась на уровне 1 мкДж.

Излучение флуоресценции выделялось фильтром (11) и конденсором (10) коллимировалось в кристалл (12). Импульс на суммарной частоте селектировался фильтрами (13) и регистрировался ФЭУ (14). Часть излучения накачки поступала на фотоприемник (16) системы контроля. Сформированные электрические импульсы обрабатывались системой регистрации (15), включавшей аналого-цифровые преобразователи, интерфейс, ЭВМ ДЗ-28, дисплей. На экран дисплея выводилась информация о статистических параметрах измеряемых величин.

4. Методика настройки экспериментальной установки заключалась в следующем. Кювета (9) заполнялась этанолом, нелинейный кристалл преобразователя (12) доворачивался на угол, соответствующий про-

цессу генерации третьей гармоники основного излучения, изменением оптического пути пучка ВГ (18) обеспечивалось точное совмещение импульсов во времени. Измерение зависимости энергии третьей гармоники от времени задержки определяет автокорреляционную функцию интенсивности третьего порядка и дает возможность измерить длительность импульсов накачки $\tau_n = 36$ пс.

Калибровка перестроечной кривой проводилась с помощью вспомогательного синхронного лазера на растворе органического красителя (5). Перестройка полосы преобразования обеспечивалась поворотом нелинейного кристалла (12).

5. Результаты экспериментального исследования кинетики затухания флуоресценции красителей представлены на рис. 2, где приведены

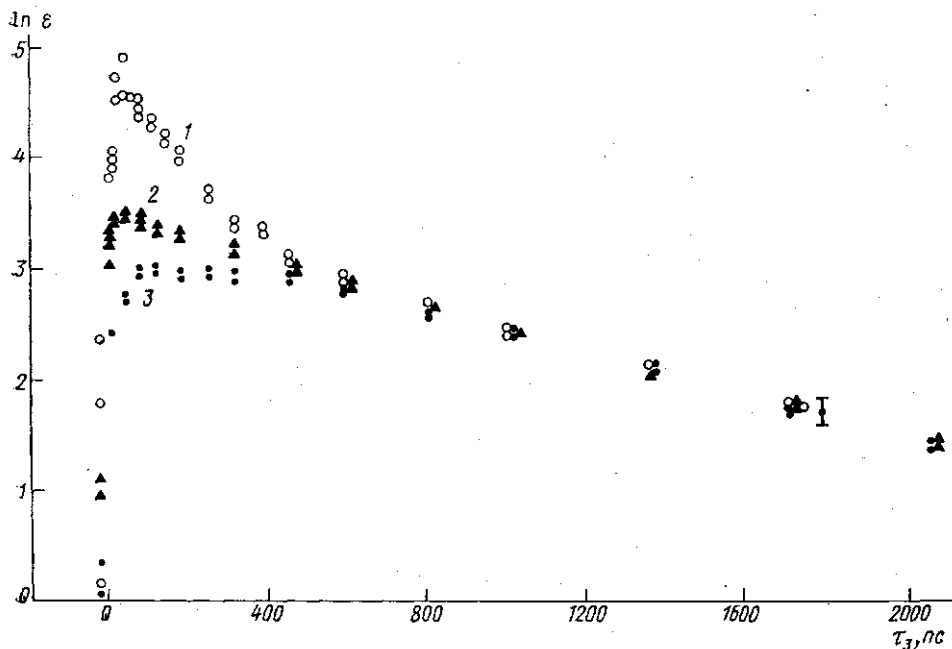


Рис. 2. Зависимость энергии излучения на суммарной частоте ϵ от задержки между импульсами возбуждения и накачки τ для RB: 1 — параллельные поляризации волн; 3 — скрещенные; 2 — угол между векторами поляризации равен $\arctg \sqrt{2}$

зависимости логарифма энергии преобразованного излучения ϵ от времени задержки между импульсами возбуждения и накачки τ .

Наличие у возбужденных линейно-поляризованным излучением молекул красителя преимущественной ориентации дипольного момента обуславливает поляризационную неоднородность флуоресценции [9]. Поэтому затухание выделенной поляризованной компоненты флуоресценции определяется двумя характерными временами: временем распада первого возбужденного электронного состояния $T_{эл}$ и временем разворота дипольного момента молекулы красителя $T_{ор}$. Поскольку в нелинейном кристалле преобразователя частоты выбран определенный тип взаимодействия [1] e (накачка) + o (флуоресценция) $\rightarrow e$ (преобразованное излучение), кристалл играет роль поляризационного селектора. Изменение ориентации вектора поляризации импульса возбуждения вращателем поляризации (11), как и в методе пробного

пучка [9], позволяет разделить вклады соответствующих процессов. Кривая 1 рис. 2 отвечает случаю параллельных поляризаций волн возбуждения и флуоресценции RB, 3 — скрещенных, 2 — случаю, когда угол между векторами поляризации равен $\arctg \sqrt{2}$.

Не останавливаясь подробно на анализе экспериментальных зависимостей, аналогичных полученным методом пробного пучка и детально рассмотренных в работе [10], приведем лишь результаты измерений. Для красителя RB время распада электронного возбуждения составило $T_{эл} = 1,8 \pm 0,2$ нс, а время разворота дипольного момента $T_{ор} = 320 \pm 30$ пс (концентрация этанольного раствора $C = 2 \cdot 10^{-5}$ м/л). Измеренные времена $T_{эл}$, $T_{ор}$ для RB находятся в хорошем соответствии с результатами, опубликованными в работе [11]. Для раствора нильского синего в этаноле $T_{эл} = 2,9 \pm 0,3$ нс и $T_{ор} = 1,0 \pm 0,1$ нс ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ м/л).

Таким образом, высокая точность метода и возможность работы в любом спектральном диапазоне могут сделать его одним из самых перспективных в пикосекундной спектроскопии конденсированных сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ахманов С. А., Хохлов Р. В. Проблемы нелинейной оптики. М.: Изд-во ВИНТИ, 1964. [2] Воронин Э. С., Стрижевский В. Л. УФН, 1979, 127, с. 99. [3] Крюков П. Г., Матвеев Ю. А., Николосян Д. Н. Квант. электроника, 1975, 2, с. 2269. [4] Aikock A. J., Walker A. C. Appl. Phys. Lett., 1974, 25, p. 299. [5] Beddard G. S., Doust T., Porter G. Chem. Phys., 1981, 61, p. 17. [6] Mahr H., Hirsch M. D. Opt. Comm., 1975, 13, N 2, p. 96. [7] Daly T., Mahr H. Solid State Comm., 1978, 25, N 5, p. 323. [8] Сверхкороткие световые импульсы. Под ред. С. Шапиро. М.: Мир, 1981. [9] Lessing H. E., Jena A. von. Chem. Phys. Lett., 1976, 42, p. 213. [10] Васильева М. А. и др. Кр. сообщ. по физике ФИАН, 1981, № 10, с. 63. [11] Berndt K., Durr H., Palme D. Opt. Comm., 1982, 42, N 6, p. 419.

Поступила в редакцию
12.07.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, Т. 26, № 2

УДК 535.33:536.48:621

СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКИХ ОБЕРТОНОВ КВАЗИЛОКАЛЬНЫХ СН-КОЛЕБАНИЙ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ: УЧЕТ ВКЛАДА КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

О. Штенцель (ГДР), Н. И. Коротеев

(кафедра общей физики и волновых процессов)

1. **Введение.** Высоковозбужденные колебательные состояния валентных связей СН в многоатомных молекулах представляют особый интерес по двум причинам. Во-первых, благодаря высокой частоте нормальных СН-колебаний ($\omega_0 \approx 3000$ см⁻¹) их обертоны расположены в области квазиконтинуума уровней энергии остальных колебательных мод. Избирательно возбужденное колебание связи СН может быстро отдать свою энергию близлежащим состояниям квазиконтинуума, что уменьшает время жизни СН-колебания и тем самым вызывает однородное уширение спектральной линии перехода. Таким образом, информация об однородном уширении таких переходов дает возможность оценить скорость «стохастизации» колебательной энергии в области квазиконтинуума. Во-вторых, из-за большого отличия частоты