

ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕЧЕНИЯ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ  
В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

М.Д.Галанин, Э.А.Чижикова

В данной работе определены эффективные сечения двухфотонного поглощения для органических молекул разной симметрии: антрацена, акридина и 3-аминофталимида и сравнено поглощение антрацена для раствора и кристалла.

Для молекул с центром инверсии переходы, разрешенные в однофотонном приближении, должны быть запрещены в двухфотонном. В связи с этим представляет интерес сравнение двухфотонного поглощения для молекулы с центром симметрии – антрацена и молекул более низкой симметрии.

Двухфотонное поглощение определялось по интенсивности люминесценции, возникающей под действием рубинового лазера. В отличие от других работ производилось непосредственное сравнение интенсивности двухфотонного и однофотонного возбуждения. Это позволило исключить поправки на чувствительность ФЭУ, сбориание света люминесценции и квантовый выход люминесценции. Использовался лазер с импульсной добротностью (вращающаяся призма) небольшой мощности (до  $10 \text{ Мвт/см}^2 = 3 \cdot 10^{25}$  фотонов/  $\text{см}^2 \text{ сек}$ ), чтобы избежать различных побочных эффектов. Возбуждение производилось несфокусированным пучком, что обеспечивало практически постоянную плотность энергии вдоль лазерного луча в исследуемом веществе. Однофотонное возбуждение производилось импульсной лампой с фильтрами, выделявшими узкую область вблизи  $\lambda = 347 \text{ нм}$ , соответствующей удвоенной частоте

те рубинового лазера. В случае однофотонного возбуждения поглощение было полным, так как коэффициенты поглощения у исследуемых веществ очень велики (у кристалла антрацена для 347 нм он равен  $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ). Возникающая люминесценция воспринималась тем же самым ФЭУ. Энергия лазера импульсной лампы определялась калориметром. При возбуждении лазером часть света отводилась на второй ФЭУ для контроля величины возбуждающего импульса. Импульсы люминесценции для однофотонного и двухфотонного возбуждения сравнивались на осциллографе. Отсюда, учитывая, что однофотонное поглощение полное, определялась величина двухфотонного поглощения.

Измерения интенсивности люминесценции при двухфотонном возбуждении производились для разных энергий лазерного пучка. Энергия изменялась путем ослабления проградированными фильтрами. Таким образом проверялась квадратичная зависимость интенсивности люминесценции от мощности лазера.

При наших мощностях лазера поглощение было мало, и можно считать, что интенсивность люминесценции на 1 см лазерного пучка пропорциональна показателю поглощения в  $\text{см}^{-1}$ . Исследованные растворы (в этиловом спирте) с концентрацией около  $10^{-3}$  М/л имели поглощение  $\sim 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ , кристалл антрацена — до  $0,02 \text{ см}^{-1}$  (толщина кристалла 1 см). В таблице приведены полученные значения величин  $\delta$  ( $\text{см}^4 \text{ сек}/\text{фотон} \cdot \text{молекулу}$ ), равных отношению эффективных сечений  $\sigma$  ( $\text{см}^2$ ) к потоку  $F$  (фотонов/ $\text{см}^2 \text{ сек}$ ), т.е. величин, уже не зависящих от мощности.

Вещество	$10^{50} \text{ см}^4 \text{ сек}$
Антрацен, кристалл	25
Антрацен, раствор	3,5
Акридин, раствор	2
3-аминофталимид, раствор	2

Значения  $\delta$  для кристалла антрацена в несколько раз превышают  $\delta$  для раствора. Мы сделали предположение, что это объясняется влиянием поверхности кристалла на выход люминесцен-

Как видно из таблицы, эффективные сечения двухфотонного поглощения очень близки для трех исследованных молекул. Это говорит о том, что симметрия сложной молекулы не влияет на вероятность двухфотон-

ции при однофотонном возбуждении. Заниженный выход однофотонного возбуждения при нашем методе измерения дает завышенное значение двухфотонного поглощения. Однако контрольный опыт с очисткой поверхности не подтвердил этого предположения. Полученное нами значение  $\delta$  для раствора антрацена выше, чем указанное ранее [1], даже если учесть возможную ошибку ( $\sim 2$  раза) в определении плотности энергии лазера.

Оценка коэффициента двухфотонного поглощения для разрешенных переходов может быть сделана, следуя работе Клейнмана [2], по формуле:

$$\delta = \frac{S}{F} = \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{f_1 f_2 \cos^2 \nu_1 \cos^2 \nu_2}{cn^2 \nu^2 \Delta \tilde{\nu}^2},$$

где  $f_1$  и  $f_2$  - силы осцилляторов для переходов в промежуточное состояние,  $\nu_1$  и  $\nu_2$  - углы между вектором световой волны и дипольным моментом этих переходов,  $\Delta \tilde{\nu}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) - полуширина полосы поглощения. Приняв  $f_1 = f_2 = 1$  и  $\Delta \tilde{\nu} \sim 5000 \text{ см}^{-1}$ , получим  $\delta \sim 10^{-49} \text{ см}^4 \text{ сек}$ . Измеренные нами значения  $\delta$  по порядку величины согласуются с этой оценкой.

Авторы благодарят Б.П.Кирсанова за обсуждение этой работы.

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

Поступило в редакцию  
5 мая 1966 г.

#### Литература

- [1] W.L.Peticolas, R.Norris, K.E.Rieckhoff. J.Chem. Phys., 42, 4164, 1965.  
[2] D.A.Kleinman. Phys.Rev., 125, 87, 1962.