

Е. С. ВОРОПАЙ, И. М. ГУЛИС, В. В. МОГИЛЬНЫЙ, М. П. САМЦОВ, А. А. ТОЛСТИК

ЛАЗЕРНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

ВВЕДЕНИЕ

Исследование сложных молекулярных систем и процессов взаимодействия излучения с ними в последние годы приобретает все большую актуальность. Это обусловлено широким кругом областей, где они находят практическое применение. Соединения типа красителей используются в биомедицинских целях – при изучении биологических молекул по методу люминесцирующих меток, а также в качестве фотосенсибилизаторов, в области информации – для создания регистрирующих слоев оптических дисков и для записи и считывания голографических изображений, а также в лазерной технике в качестве активных сред и управляющих элементов.

При использовании молекулярных систем в качестве компонентов регистрирующих сред в лазерной технике и ряде других областей они подвергаются воздействию излучения различной интенсивности и длительности. При плотностях мощности порядка десятков и сотен мегаватт на квадратный сантиметр становятся существенными различные *нелинейные эффекты*, исследование которых представляет интерес как в фундаментальном плане, так и в связи с практическими применениями молекулярных систем в условиях, когда на них воздействуют световые потоки высоких интенсивностей.

Важнейшими процессами, протекающими в молекулярных системах при воздействии интенсивного излучения, являются многофотонное и, в первую очередь, *двухфотонное поглощение*. Ценная информация об их механизмах может быть получена из анализа *двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции* и, в частности, ее *поляризационных характеристик*. Фундаментальный интерес, а также большую практическую значимость для использования сложных молекул в качестве лазерных активных сред и пассивных затворов представляют процессы *светового тушения люминесценции*.

Новые возможности в исследовании фотофизических процессов в молекулярных системах открываются при изучении тонкоструктурных вибронных *спектров изолированных молекул и молекулярных комплексов, охлажденных в сверхзвуковой струе*, при этом важную кинетическую информацию получают благодаря использованию методов нелинейной лазерной спектроскопии.

В конденсированной фазе (в твердых и жидких растворах) при высоких концентрациях молекулярных центров может происходить *безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения*. При нелинейных режимах возбуждения в таких молеку-

лярных ансамблях возникают коллективные эффекты, приводящие к реализации *оптической бистабильности* без внешней обратной связи. Эти процессы представляют интерес с точки зрения создания новых элементов систем оптической обработки информации. Здесь перспективным является также использование *нелинейных динамических голограмм*; записываемых в средах на основе сложных органических молекул и позволяющих реализовать различные схемы *многоволнового смещения*. В *полимерных средах для стационарной голографической записи* под действием излучения происходит сложный комплекс взаимосвязанных фотохимических и фотофизических процессов, целенаправленная оптимизация которых позволяет существенно повысить качество голографических структур. Фотофизические и фотохимические процессы в молекулярных системах лежат в основе функциональных применений *полимерных слоев, активированных полиметиновыми красителями*, в качестве сред для оптических дисков.

Для целого ряда практических применений требуются высокоинтенсивные источники света с перестройкой частоты. Этим требованиям в наибольшей мере удовлетворяют лазеры на растворах органических красителей. Исследование механизмов нелинейных фото процессов в системах сложных молекул служит основой для создания новых *лазерных сред на базе полиметиновых красителей* с улучшенными характеристиками по фотостабильности и эффективности, а также для разработки новых типов конструктивно простых *лазеров на бинарных смесях красителей*, позволяющих получать перестраиваемые по частоте импульсы *пикосекундной длительности*.

В медицинских применениях органических красителей важнейшим направлением является разработка *фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии*. Использование красителей полиметинового ряда позволило разработать новые типы сенсибилизаторов, фотодинамическое действие которых активируется излучением ближнего ИК диапазона, глубина проникновения которого в ткани существенно выше в сравнении с видимым излучением.

Результаты исследований по данным направлениям, выполненных на кафедре лазерной физики и спектроскопии и кафедре физической оптики в кооперации с лабораторией спектроскопии НИИ ПФП им. А.Н. Севченко и другими организациями, приведены в настоящей работе.

ДВУХФОТОННО-ВОЗБУЖДАЕМАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Двухфотонное поглощение (ДФП) играет наиболее важную роль среди всех многоквантовых процессов. Интерес к ДФП обусловлен как широкими возможностями его практического приложения, так и высокой информативностью спектроскопии ДФП (СДФП). Позволяя получать информацию, зачастую недоступную спектроскопии однофотонного поглощения (СОФП), преимущества СДФП особенно существенны при исследовании высоких возбужденных электронных и электронно-колебательных состояний, при изучении объемных эффектов, селективном возбуждении частиц внутри поглощающих сред и т. д.

Относительно невысокий коэффициент ДФП затрудняет определение его по непосредственному ослаблению светового потока, в силу чего применяются различные косвенные методы, среди которых наибольшее развитие получили методы,

основанные на изучении двухфотонно-возбуждаемой люминесценции (ДФВЛ). Из всех характеристик ДФВЛ наиболее информативными являются поляризационные.

Первые расчеты степени поляризации ДФВЛ ($P_{2\phi}$) были проведены Феофиловым [1], в результате которых определены предельные значения степени поляризации (СП) для различных комбинаций линейных и круговых осцилляторов поглощения и испускания. Дальнейшее развитие теории поляризованной ДФВЛ получила в наших работах [2, 3]. Как и в случае однофотонно-возбуждаемой люминесценции (ОФВЛ), наиболее однозначную информацию о мультиплетности поглощающих и излучающих систем дают поляризационные диаграммы [3]. Сравнение рассчитанных поляризационных диаграмм ДФВЛ с экспериментальными позволило сделать вывод, что ДФП для сложных молекул имеет диполь-дипольный характер [4, 5], что дает возможность использовать осцилляторную модель при описании характеристик ДФВЛ.

В теории ОФВЛ при определении ориентации дипольных моментов переходов с поглощением и испусканием широко используется формула Левшина–Перрена. Аналогичная ей формула для ДФВЛ была получена нами [2] при моделировании процесса ДФП двумя параллельными осцилляторами поглощения и ориентированным под углом α к ним осциллятором испускания. Она имеет вид

$$P_{2\phi} = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{\cos^2 \alpha + 2}. \quad (1)$$

Соотношение (1) показывает, что ДФВЛ более анизотропна (интервал изменения $P_{2\phi}$ от $2/3$ до $-1/2$) в сравнении с ОФВЛ, значения P которой лежат в пределах от $1/2$ до $-1/3$; Отметим, что для n -квантового процесса при параллельности всех n осцилляторов поглощения и осциллятора испускания предельное значение $P_{2\phi}$ определяется выражением

$$P_{2\phi} = \frac{n}{n+1}. \quad (2)$$

Соотношения (1) и (2) являются ограниченными в том плане, что параллельная ориентация осцилляторов, ответственных за поглощение, реализуется далеко не всегда, хотя на опыте в ряде случаев и получены значения, близкие к предельным. Более общей моделью, описывающей ДФП изотропно распределенных молекул, является модель, включающая два осциллятора поглощения, составляющих между собой угол γ , и осциллятор испускания. Задавая ориентацию последнего углом α по отношению к биссектрисе между диполями поглощения, при возбуждении линейно поляризованным светом, для $P_{2\phi}$ нами получено выражение [4]:

$$P_{2\phi} = \frac{3 \cos^4 \frac{\gamma}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) - \sin^2 \frac{\gamma}{2} \cos^2 \frac{\gamma}{2} + 3 \sin^4 \frac{\gamma}{2} (3 \sin^2 \alpha - 1)}{3 \cos^4 \frac{\gamma}{2} (\cos^2 \alpha + 2) - 5 \sin^2 \frac{\gamma}{2} \cos^2 \frac{\gamma}{2} + 3 \sin^4 \frac{\gamma}{2} (\sin^2 \alpha + 2)}. \quad (3)$$

Отметим, что соотношение (1) следует из (3), если в нем положить $\gamma = 0$. Отметим также, что несмотря на то, что соотношение (3) получено для ДФВЛ, оно полностью применимо и при описании люминесценции из высоких возбужден-

ных состояний при двухступенчатом возбуждении молекул. Подобная методика исследования более высоких, чем S_1 , состояний в настоящее время находит широкое применение, в частности, при изучении «синей» люминесценции, а также «горячей» люминесценции из непрорелаксированных состояний.

Соотношение (3) дает возможность определить значения углов γ и α по известному значению $P_{2\phi}$. Необходимо, однако, отметить, что однозначная идентификация направлений дипольных моментов переходов возможна лишь в том случае, если направления отдельных переходов известны (например, из поляризационных спектров ОФВЛ). Заметим, что для молекул, имеющих ось симметрии второго порядка и выше, независимо от симметрии, предельные значения $P_{2\phi} \leq 1/5$ [4, 5]. Следует также указать, что сравнение результатов теории с экспериментом имеет смысл лишь для предельных значений P . Измеряемые же на опыте значения P всегда ниже предельных вследствие воздействия ряда деполаризующих факторов [5]. К их числу относятся вращательная деполаризация, межмолекулярные взаимодействия, деполаризация за счет эффектов электронно-колебательного взаимодействия, которые, как показали наши исследования, для $P_{2\phi}$ более существенны.

СВЕТОВОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ЕГО ПРИРОДА И МЕХАНИЗМ. АНИЗОТРОПИЯ ИСПУСКАНИЯ ПРИ СВЕТОВОМ ТУШЕНИИ

При воздействии на люминесцирующие молекулы интенсивными световыми потоками, которые используются, в частности, при исследовании ДФП, весьма существенным образом может проявляться явление светового тушения люминесценции (СТ), которое впервые было обнаружено при изучении ДФВЛ. СТ обусловлено взаимодействием интенсивного излучения (в том числе невозбуждающего) с молекулами, находящимися в возбужденном состоянии. Условия, при которых учет явления СТ становится актуальным, реализуются, например, для веществ, используемых в качестве активных сред и фототропных затворов. Исследования СТ позволили выявить ряд его особенностей и, в частности, его ориентационную селективность, которая была детально изучена в работах [6, 7].

Ориентационная селективность СТ на опыте проявляется в изменении степени поляризации (СП) люминесценции P . Характер изменения P зависит как от условий эксперимента (отметим, в первую очередь, взаимную ориентацию единичных векторов поляризации возбуждающего \vec{e}_a и тушащего \vec{e}_q излучения), так и от ориентации единичных векторов дипольных моментов переходов в молекуле, отвечающих за поглощение \vec{d}_a , излучение и тушение \vec{d}_q . Для молекулярных систем, взаимная ориентация \vec{d}_a и \vec{d}_q для которых известна (например, из поляризационных спектров), исследование поляризационных характеристик при СТ дает возможность идентифицировать переходы, отвечающие за тушение.

Учитывая возможность асимметрии распределения интенсивности люминесценции в пространстве при СТ, в общем случае необходимо определять три значения СП. В частности, при расположении вектора \vec{e}_a вдоль оси z , а \vec{e}_q — вдоль x наиболее целесообразно определять следующие значения СП:

$$P_{zx} = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x}, P_{zx} = \frac{I_z - I_y}{I_z - I_y}, P_{xy} = \frac{I_x - I_y}{I_x + I_y}. \quad (4)$$

Здесь I_i, I_j – компоненты люминесценции, поляризованные вдоль осей i, j ; P_{ij} – СП люминесценции при наблюдении в направлении, перпендикулярном осям i и j . Не останавливаясь на деталях расчета, приведем обобщенные данные для предельных значений степени поляризации, сведенные в табл. 1. Фигурирующие в ней ξ и χ определяют величины углов между диполем поглощения и испускания, а также диполем поглощения и диполем перехода с тушением. Здесь мы ограничились приведением предельных значений СП для случая, когда осцилляторы в молекуле располагаются в одной плоскости либо параллельно, либо взаимно перпендикулярно.

В табл. 1 строка P отвечает параллельной, три остальные – взаимно ортогональной ориентации векторов поляризации возбуждающего и тушащего излучения. Стрелками указан предел, к которому стремится соответствующее значение СП при возрастании интенсивности тушащего излучения. Видно, что даже набор возможных значений СП вполне индивидуален для каждого из случаев, что весьма существенно, т. к. достигнуть предельных значений в условиях эксперимента не всегда удается.

Идентификация направлений переходов с тушением в случае известного взаимного расположения осцилляторов поглощения и тушения достаточно проста. Для выбора одного из рассматриваемых здесь механизмов достаточно установить направление изменения P_{yx} . Отметим, что измерение величин P_{ij} при тушении для известного механизма СТ дает возможность определять ориентацию направлений переходов с поглощением и излучением.

Правильность проведенного рассмотрения подтверждена в экспериментах по исследованию поляризационных зависимостей для ряда производных фталимида. Структура поляризационных спектров данных соединений такова, что выбором соединений и условий эксперимента несложно осуществить случаи $\vec{d}_a \parallel \vec{d}_f$; $\vec{d}_a \perp \vec{d}_f$.

Анализ результатов экспериментальных измерений в совокупности с расчетами, проведенными для разных моделей и возможных механизмов тушения, позволил сделать ряд выводов. В частности, если переходы с тушением обеспечиваются осцилляторами, параллельными осциллятору люминесценции, то можно заключить, что в данном случае имеет место механизм тушения «вниз», обусловленный переходами на колебательные подуровни основного состояния. В пользу этого свидетельствуют и исследования спектральных зависимостей эффективности СТ.

Таблица 1

Предельные значения степени поляризации

	$\xi = \chi = 0$	$\xi = 0, \chi = \pi/2$	$\xi = \pi/2, \chi = 0$	$\xi = \chi = \pi/2$
P	$1/2 \rightarrow 0$	$-1/3 \rightarrow 0$	$1/3 \rightarrow -1$	$1/2 \rightarrow -1$
P_{xx}	$1/2 \rightarrow 1$	$-1/3 \rightarrow 5/13$	$-1/3 \rightarrow 1$	$1/2 \rightarrow 3/5$
P_{zy}	$1/2 \rightarrow 1/2$	$-1/3 \rightarrow 1/2$	$-1/3 \rightarrow 1/2$	$1/2 \rightarrow -1/2$
P_{yx}	$0 \rightarrow 1$	$0 \rightarrow -1/7$	$0 \rightarrow 1$	$0 \rightarrow -1/7$

Отметим, что именно спектральные закономерности делают маловероятным предположение о возможном с точки зрения поляризационных зависимостей вкладе в тушение переходов «вверх», причем ориентация их должна быть параллельной осциллятору испускания. Укажем дополнительно, что такая ориентация не следует из измерений СП ДФВА.

Изучение процессов ДФВА и СТ важно не только с точки зрения развития теории взаимодействия световых потоков с веществом, но и их практического применения. В дополнение к уже упоминавшимся отметим перспективы использования ДФП для создания лазеров с двухфотонной накачкой, детектирования и разделения радикалов и изотопов, а также перспективы использования методов, основанных на использовании явления СТ, для исследования спектроскопических характеристик веществ [8, 9].

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ КОМПЛЕКСОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУЕ

Методы электронно-колебательной спектроскопии сложных молекул, основанные на *адиабатическом охлаждении молекул в сверхзвуковой струе*, создали уникальные возможности решения спектроскопических и фотофизических проблем, что было недоступно с помощью других методов. Вследствие того что в данных условиях вибронные спектры даже сложных молекул характеризуются высокой структурностью, а следовательно, и информативностью, открываются широкие возможности для исследования тонких спектроскопических эффектов и *фотофизических процессов* в молекулах (детальный анализ колебательной структуры электронных состояний, исследования конформации и структурной реорганизации молекул, сложных и многообразных механизмов преобразования энергии при *селективном возбуждении определенных вибронных состояний* и др.). Особо следует выделить возможности изучения надмолекулярных образований, которые могут контролироваться образом создаваться в процессе адиабатического охлаждения — *ван-дер-ваальсовских комплексов* (ВДВК). Такого рода результаты важны для понимания механизмов межмолекулярных взаимодействий, их спектроскопических проявлений и влияния на фотофизические процессы в молекулах. Кроме того, исследования данного направления имеют непосредственное отношение к перспективным областям технологии — *высокоселективной лазерохимии, лазерному разделению изотопов*.

В Белгосуниверситете на кафедре лазерной физики и спектроскопии создан *автоматизированный лазерный спектрометр* для исследования спектров возбуждения и люминесценции сверххолодных изолированных молекул и комплексов, а также аппаратура для кинетических измерений с пикосекундным временным разрешением, базирующаяся на *нелинейном методе возбуждения и зондирования*. Исследования ведутся в двух основных направлениях:

- спектроскопическое изучение особенностей структуры сверххолодных изолированных комплексов;
- исследование механизмов преобразования энергии в вибронно-возбужденных состояниях изолированных молекул и ван-дер-ваальсовских комплексов различного состава и структуры.

Разработаны методы теоретического анализа спектральных сдвигов при формировании ВДВК с *неполярными лигандами* типа атомов инертных газов. Метод, основанный на использовании атом-атомных потенциалов, позволяет описывать структуру и спектральные сдвиги в комплексах, включающих различное число однотипных лигандов; показана его применимость для описания экспериментально наблюдаемых сдвигов на примере комплексов перилена-аргон с различным (до 5) числом атомов лиганда при формировании комплексов различной пространственной (изомерной) структуры [10]. В другом методе используется моделирование полициклической молекулы фрагментом графитной решетки [11]. С учетом изменений при электронном возбуждении потенциалов ионизации молекулы-хозяина и равновесных расстояний лиганда от плоскости молекулы рассчитываются спектральные сдвиги в ряду лигандов различного типа; выполнен их анализ для комплексов бензола, перилена, тетрацена с инертными газами в ряду гелий-ксенон и с метаном. Точность соответствия экспериментальных и расчетных данных составляет $1-3 \text{ см}^{-1}$, что открывает возможности анализа тонких спектроскопических эффектов при комплексообразовании.

Предложена модель для описания спектральных сдвигов в *полярных комплексах*, базирующаяся на введенных представлениях о возможности формирования *ориентационно-напряженных* структур [12]. Модель позволила дать интерпретацию наблюдаемых в эксперименте как бато-, так и гипсохромных сдвигов спектров при образовании комплексов с полярными молекулами. На примере комплексов производных антрацена и фталимида продемонстрирована возможность формирования различных устойчивых *структурных изомеров* [12, 13].

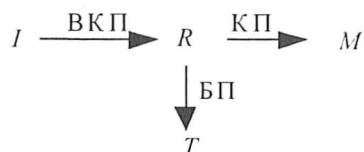
Исследованы эффекты *изотопозамещения* в вибронных спектрах сверххолодных изолированных молекул и комплексов [14]. Показано, что при образовании последних на основе полярных молекул производных антрацена и фталимида имеются отчетливые проявления изотопозамещения в молекулах лиганда (воды), выражающиеся в сдвигах частот электронных переходов на $5-7 \text{ см}^{-1}$, а также в изменениях частот внутримолекулярных колебаний. Для аминозамещенных фталимидов установлены спектроскопические эффекты при изотопозамещении атомов водорода аминогруппы. Предложен и обоснован новый механизм влияния изотопозамещения на частоты электронных переходов, не сводящийся к известному (реализующемуся через изменения значений нулевой колебательной энергии), а имеющий в своей основе изменения в распределении зарядовой плотности в молекуле. Результаты представляют интерес для развития фундаментальных основ и методов изотопоселективной лазерохимии.

Важнейшим фотофизическим процессом, протекающим в селективно заселяемых вибронно-возбужденных состояниях молекул и комплексов, является *внутримолекулярное колебательное перераспределение* (ВКП). На примере производных фталимида установлена ранее неизвестная особенность процесса ВКП – возможность реализации «*ступенчатого*» перераспределения при возбуждении обертоновых колебательных подуровней верхнего электронного состояния [15, 16] с сохранением с высокой вероятностью части энергии на оптически активных модах системы.

В динамике вибронно-возбужденных состояний сложных молекул важную роль играют процессы *безызлучательных переходов* (БП) в нижележащие электронные состояния. Исследования изолированных молекул и их ван-дер-ваальсовских ком-

плексов позволяют получить информацию о механизмах таких процессов. Лиганды, входящие в комплекс, играют роль возмущающего фактора, моделирующего воздействие среды в конденсированной фазе. Информация о динамике возбужденных состояний при *селективном лазерном возбуждении определенных вибронных подуровней* в молекулярных системах (ВКП, БП, а также *колебательной преддиссоциации* (КП) комплексов) может быть получена из анализа квантовых выходов и структуры спектров флуоресценции [17–19]. В то же время для исследования упомянутых процессов очевидна важность непосредственных кинетических измерений с разрешением *пикосекундного* диапазона. Для постановки такого рода экспериментов разработан нелинейный метод исследования динамики возбужденных состояний на основе импульсного *возбуждения и зондирования* с флуоресцентной регистрацией сигнала. Метод экспериментально реализован в двух вариантах: в первом на молекулярный ансамбль воздействуют двумя лазерными импульсами пикосекундной длительности одной интенсивности и частоты в резонанс с определенным вибронным переходом. Зависимость интенсивности интегральной по времени и по спектру флуоресценции от временной задержки между импульсами позволяет проследивать динамику распада возбужденного *вибронного* состояния. Во втором варианте в качестве зондирующего используется импульс с частотой, отличной от возбуждающего, нерезонансный с переходом из нижнего состояния (не преобразованный по частоте импульс лазера на красителе). В этом варианте второй импульс реализует световое тушение, а зависимость интенсивности интегральной флуоресценции от задержки отражает закон изменения населенности *электронного* (а не отдельного вибронного) состояния.

Благодаря использованию такого подхода, а также результатов, полученных в стационарных экспериментах, оказалось возможным построить целостную картину *динамики преобразования энергии в вибронно-возбужденных состояниях*, учитывающую взаимосвязь БП, ВКП, КП и роль низкочастотных ван-дер-ваальсовских мод комплексов, а также различные пути протекания процессов в зависимости от исходного запаса колебательной энергии [15, 17–19]. Формирование ВДВК сопровождается резким повышением плотности «темных» состояний за счет привнесения в систему низкочастотных ван-дер-ваальсовских колебательных мод, что существенно повышает вероятность ВКП. На примере комплексов производных антрацена с аргоном показано, что уже при малых запасах колебательной энергии ($200\text{--}400\text{ см}^{-1}$) времена опустошения оптически заселенных вибронных уровней измеряются десятками пикосекунд. Последнее прямо указывает, что механизм резкого снижения квантовых выходов для данных уровней состоит в переводе заселенности с непосредственно возбуждаемых состояний на состояния «темные», для которых характерна существенно более высокая вероятность интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние. Малые времена жизни *вибронных* состояний в комплексе указывают на то, что колебательное перераспределение не является «узким горлом» процесса, приводящего к тушению флуоресценции. Из существенного расхождения отношений квантовых выходов и времен жизни *электронных* состояний комплексов и изолированных молекул для возбуждения на более высокие уровни следует, что при таком возбуждении имеет место колебательная преддиссоциация за счет эффективного преобразования внутримолекулярной колебательной энергии в энергию ван-дер-ваальсовских колебаний (это подтверждается и анализом колебательной структуры спектров испускания). Процесс диссоциации реализуется по схеме:

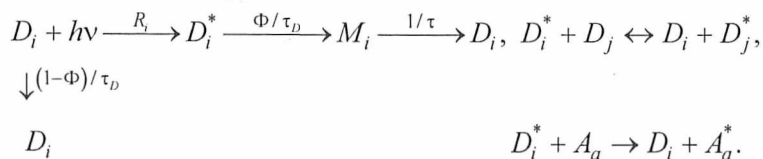


Здесь I — исходное состояние; R — состояния, заселяемые в ходе ВКП, которые могут с высокой вероятностью опустошаться за счет безызлучательных переходов в состояния триплетной подсистемы T ; M — состояния изолированной молекулы. КП эффективно конкурирует с БП, а образующиеся свободные молекулы M обладают высоким квантовым выходом.

СОБСТВЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ БИСТАБИЛЬНОСТЬ АНСАМБЛЕЙ ФОТОХРОМНЫХ ЦЕНТРОВ, СВЯЗАННЫХ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

В настоящее время применительно к проблемам оптической обработки информации значительный интерес вызывают распределенные оптически возбуждаемые бистабильные среды, способные функционировать в режимах волн переключения, распространяющихся импульсов возбуждения, самовоспроизведения стационарных диссипативных структур или автоколебаний. При этом очевидны преимущества сред с собственными нелинейными свойствами, не требующих внешней цепи для организации положительной обратной связи (оптического резонатора, например). Как правило, собственная нелинейность в таких системах обеспечивается существенно гетерогенными фотохимическими и химическими реакциями, в которые вовлекается достаточно большое число компонентов. Сложность состава и многовариантность исходов превращений затрудняют экспериментальную реализацию активных сред такого рода и усложняют задачу создания на их основе элементов для обработки информации. Расчетно-аналитическим моделированием динамики насыщения метастабильных состояний фотохромных центров в ансамблях различного типа показано, что концентрационная бистабильность в световом пучке может быть реализована в простых по составу системах [20–25].

Потенциальная возможность возникновения неустойчивости выявлена для ансамбля трехуровневых фотохромных центров (доноров), связанных миграцией энергии, включающего также центры-тушители (акцепторы энергии) [22]. Учитывались процессы, описываемые следующей схемой:



Здесь D_i , D_i^* и M_i — фотохромный центр в основном, электронно-возбужденном и метастабильном (фотоизомерном) состояниях соответственно; A_a и A_a^* — акцепторы в основном и возбужденном состояниях; Φ — квантовый выход метастабильных центров; τ_D и τ — время жизни электронно-возбужденного и метастабильного

состояний ($\tau \gg \tau_D$); R_i — скорость поглощения возбуждающего света. Схема предполагает, что M -центры не участвуют в миграции, обладая более высокочастотным поглощением.

Рассмотрены [23] случаи жесткого (неподвижные центры) и вязкого ($\tau_D \ll \tau_{\text{диф}} \ll \tau$) растворов. Показано, что как при индуктивно-резонансном, так и обменно-резонансном механизме передачи энергии насыщение метастабильных состояний нарастает с интенсивностью быстрее в вязких растворах, чем в жестких. Зависимости степени конверсии в M -состояние от интенсивности для вязких и жестких сред отличаются качественно при обменно-резонансном переносе. В первом случае при достаточно эффективной миграции энергии они становятся бистабильными, утрачивая это свойство во втором. Концентрационная бистабильность вязких растворов, сопровождаемая бистабильностью их оптических параметров, может рассматриваться как следствие неустойчивости диффузионного типа.

Анализ поведения донорно-акцепторного ансамбля в вязкой среде при индуктивно-резонансном взаимодействии центров показал, что препятствием к возникновению бистабильности в этом случае является уменьшающаяся с фотоконверсией в M -состояние скорость поглощения света [24]. Показано, что компенсации нежелательного эффекта можно добиться, осуществив сенсibilизированное возбуждение доноров. Рассмотрены два способа сенсibilизации, делающих возможной бистабильную динамику насыщения, — посредством переноса энергии от образующихся M -центров и от специально вводимых в среду центров-сенсibilизаторов. Растущее при этом число компонентов среды и необходимость согласования их спектрально-люминесцентных свойств осложняют перспективу ее экспериментальной реализации.

Предложена модель вязкого раствора фотохромных молекул с миграционно-ускоренным концентрационным тушением, демонстрирующая бистабильную динамику насыщения и при индуктивно-резонансном механизме переноса (рис. 1) [25]. Концентрационная неустойчивость и бистабильность достигается благодаря

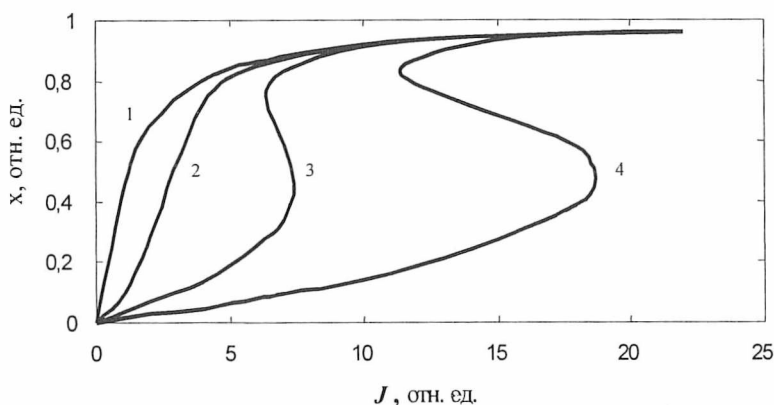


Рис. 1. Кривые насыщения метастабильных состояний в растворе с концентрационным тушением (x — относительная концентрация, J — интенсивность, начальная концентрация D возрастает от кривой 1 к кривой 4)

динамическому равновесию между концентрациями доноров (мономеров) и акцепторов (димеров). Концентрация последних резко падает с переводом фотохромных молекул в метастабильное состояние, дополнительно ослабляя тушение электроно-возбужденных мономеров.

Управление скоростью фотореакций с помощью переноса энергии используется при создании новых и оптимизации известных способов оптической записи информации в молекулярных средах [26, 27].

ЗАПИСЬ ДИНАМИЧЕСКИХ ГОЛОГРАММ И МНОГОВОЛНОВОЕ СМЕЩЕНИЕ

Светоиндуцированное изменение оптических свойств сложных молекулярных систем в интерференционном поле взаимодействующих волн приводит к записи динамических дифракционных решеток (голограмм). Их формирование может быть обусловлено как изменением показателя преломления и коэффициента поглощения при переходе молекул в высокие энергетические состояния (резонансный механизм нелинейности), так и нагревом среды. Наряду с упомянутыми переходами в основном синглетном канале заметный вклад в светоиндуцированное изменение оптических свойств могут вносить переходы между возбужденными синглетными или триплетными состояниями молекул [28]. При этом светоиндуцированный отклик резонансной среды может иметь сложную зависимость от интенсивности, обуславливая проявление нелинейностей высших порядков. При записи динамических голограмм в таких условиях имеет место искажение профиля штриха решетки и появление шумовых компонент дифрагированного излучения. В то же время нелинейные голографические элементы расширяют возможности систем обработки информации (пространственная фильтрация, ассоциативная память, визуализация когерентных изображений) [29, 30].

В настоящем разделе анализируются схемы преобразования световых пучков нелинейно сформированными динамическими голограммами в сложных молекулярных системах с насыщающейся (резонансной, тепловой) нелинейностью. Для адекватного описания процесса когерентного взаимодействия световых волн в таких условиях необходим учет вторых и более высоких компонент разложения нелинейной восприимчивости в ряд по гармоникам динамических решеток.

Формирование динамических голограмм в резонансных средах в условиях проявления нелинейностей высших порядков имеет свои особенности. Запись динамической решетки осуществляется, как и в классическом случае, сигнальной E_S и опорной E_1 волнами с частотой ω . При встречном направлении распространения считывающей волны E_2 с той же частотой ω (дифракция в первый порядок) индуцируется нелинейная поляризация $P = \chi^{(3)} E_1 E_S^* E_2$ и проявляется традиционный вариант обращения волнового фронта при четырехволновом смещении, когда дифрагированная волна E_D распространяется точно навстречу сигнальной волне E_S независимо от направления распространения последней.

Условие брэгговской дифракции в высшие порядки может быть выполнено за счет изменения направления распространения считывающей волны E_2 или ее

частоты [31, 32]. При этом дифрагированная волна E_D определяется нелинейной поляризацией $P = \chi^{(N-1)}(E_1 E_S^*)^M E_2$ (M – порядок дифракции), и имеет место N -волновое смещение ($N = 2(M+1)$) на нелинейности $N-1$ порядка. Направление распространения дифрагированной волны E_D определяется из условия фазового синхронизма для волновых векторов $\vec{k}_D = M\vec{k}_1 - M\vec{k}_S + \vec{k}_2$ (рис. 2).

При таком подходе записывающие голограмму волны удовлетворяют укороченным волновым уравнениям [33]:

$$\frac{\partial E_{1,S}}{\partial z} = i \frac{2\pi\omega}{cn_0} (E_{1,S}\chi_0(\omega) + E_{S,1}\chi_{\pm 1}(\omega)), \tag{5}$$

а дифракция на голографической решетке определяется уравнениями

$$\frac{\partial E_{2,D}}{\partial z} = -i \frac{2\pi\omega}{cn_0} (E_{2,D}\chi_0(\omega) + E_{D,2}\chi_{\mp M}(\omega)) \tag{6}$$

или

$$\frac{\partial E_{2,D}}{\partial z} = -i \frac{2M\pi\omega}{cn_0} (E_{2,D}\chi_0(M\omega) + E_{D,2}\chi_{\mp M}(M\omega)), \tag{7}$$

где $\chi_M = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \chi(\zeta) \exp(-iM\zeta) d\zeta$ – компоненты разложения нелинейной восприимчивости среды χ в пространственный ряд Фурье по гармоникам динамической решетки $\zeta = (\vec{k}_1 - \vec{k}_S) \cdot \vec{r}$. Члены с χ_0 учитывают изменение коэффициента поглощения и показателя преломления среды в интерференционном поле взаимодейст-

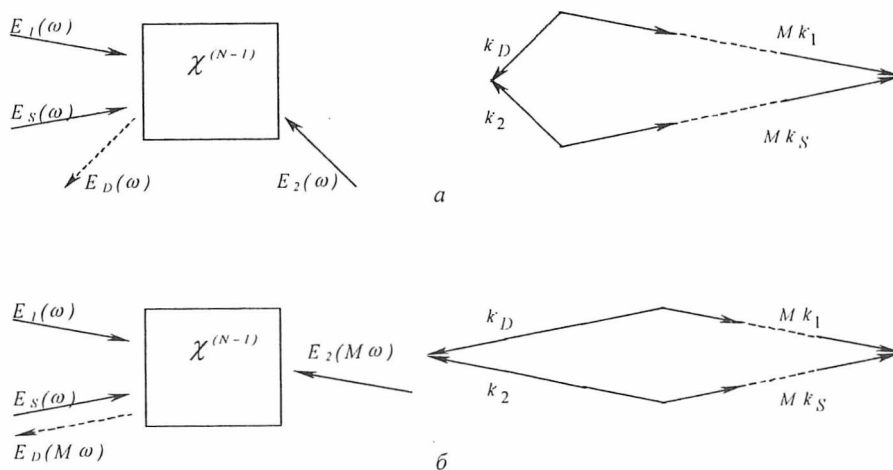


Рис. 2. Схемы вырожденного (а) и невырожденного по частоте (б) N -волнового взаимодействия (слева) и соответствующие диаграммы волновых векторов (справа)

вующих волн, $\chi_{\mp 1}$ описывает перераспределение сигнальной и опорной волн, а $\chi_{\mp M}$ определяет параметрическую связь считывающей и дифрагированной волн.

Для экспериментальной реализации обеих схем преобразования световых полей выбраны красители родамин-6Ж и полиметиновый № 3274У. В первом случае использовалась вторая гармоника лазера на алюмоиттриевом гранате, во втором случае запись голограммы осуществлялась на основной частоте генерации лазера, а считывание – на частоте второй гармоники.

Зависимость дифракционной эффективности динамической голограммы $\xi = I_D / I_2$ от угла между считывающей и опорной волнами β представлена на рис. 3, а. Угол между записывающими голограмму волнами составлял $\alpha \approx 30$ мрад. При встречном распространении считывающей волны ($\beta = 0$) был реализован классический случай обращения волнового фронта при четырехволновом взаимодействии (порядок дифракции $M = 1$). Вторым максимум в зависимости дифракционной эффективности от угла считывания наблюдался при угле $\beta \approx \alpha / 2$ ($M = 2$) и отвечал условию фазового синхронизма $\bar{k}_D = 2\bar{k}_1 - 2\bar{k}_S + \bar{k}_2$ для шестиволнового смещения. Как уже отмечалось, он обусловлен проявлением нелинейности пятого порядка ($P = \chi^{(5)}(E_1 E_S^*)^2 E_2$). Третий максимум в области углов $\beta \approx \alpha$ ($M = 3$) определял восьмиволновое смещение на нелинейности седьмого порядка $P = \chi^{(7)}(E_1 E_S^*)^3 E_2$.

При этом следует иметь в виду, что в соответствии с поляризацией $P = \chi^{(N-1)}(E_1 E_S^*)^M E_2$ фаза дифрагированной волны кратна фазе сигнальной волны $\varphi_D = -M\varphi_S$. Указанная особенность многоволновых процессов приводит к усилению неоднородностей волнового фронта [30]. Так, например, если на среду падает расходящийся сигнальный пучок с радиусом кривизны волнового фронта R_0 , то при четырехволновом взаимодействии (первый порядок дифракции) гене-

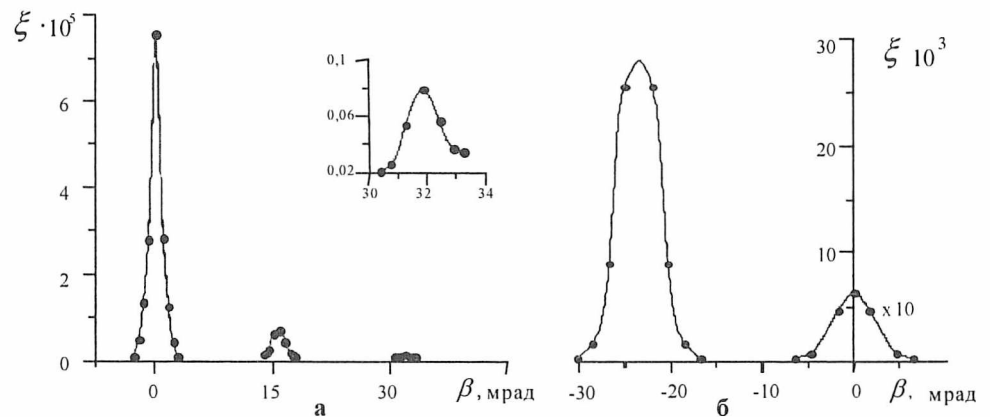


Рис. 3. Зависимости дифракционной эффективности ξ от угла β между считывающей и опорной волнами при вырожденном по частоте взаимодействии в родамине-6Ж (а) и при невырожденном взаимодействии в полиметиновом красителе № 3274У (б)

рируется волна с обращенным волновым фронтом (сходящийся световой пучок с тем же радиусом кривизны R_0). При дифракции во второй и более высокие порядки дифрагированный пучок будет также сходящимся, но радиус кривизны уменьшится ($R_M \approx R_0 / M$).

Для реализации невырожденного по частоте многоволнового взаимодействия использовался полиметиновый краситель № 3274У, который имеет полосу поглощения на основной частоте генерации лазера на алюмоиттриевом гранате ($\lambda = 1,064$ мкм) и практически прозрачен на частоте второй гармоники ($\lambda = 0,532$ мкм), что позволяет записывать динамические голограммы в ИК области спектра и восстанавливать их в видимой области [34].

Появление двух максимумов зависимости дифракционной эффективности голограммы от угла падения считывающей волны (рис. 3, θ) обусловлено тем, что в первом случае ($\beta \approx -23$ мрад при $\alpha \approx 90$ мрад) реализуется линейная запись динамических голограмм, при которой поляризация, ответственная за генерацию волны E_D с удвоенной частотой 2ω , имеет вид $P(2\omega) \sim E_1(\omega)E_S^*(\omega)E_2(2\omega)$. Второй максимум в зависимости $\xi(\beta)$ при встречном распространении считывающей волны ($\beta = 0$) определяется вторыми компонентами разложения восприимчивости среды в ряд по пространственным гармоникам решетки ($P \sim (E_1 E_S^*)^2 E_2$). В соответствии с условием фазового синхронизма $\vec{k}_D = 2\vec{k}_1 - 2\vec{k}_S + \vec{k}_2$ при встречном распространении опорной и считывающей волн ($2\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = 0$) дифрагированная волна также распространяется навстречу сигнальной ($\vec{k}_D = -2\vec{k}_S$). Причем условие фазового синхронизма выполняется автоматически для любого направления распространения сигнальной волны, что означает реализацию обращения волнового фронта с одновременным преобразованием частоты излучения [35]. Заметим, что полученные значения дифракционной эффективности $\xi \sim 10^{-3}$ на три порядка превышают значения, достигнутые при шестиволновом взаимодействии в полимерах с использованием резонансного двухфотонного механизма поглощения.

Полученные экспериментальные данные позволили также рассчитать величину нелинейной восприимчивости высших порядков. Формула для расчета оптической восприимчивости имеет простой вид в приближении малой дифракционной эффективности динамической голограммы:

$$\left| \chi^{(N-1)} \right| = \sqrt{\xi} (I_1 I_S)^{-M/2} \frac{cn_0}{2\pi\omega L} \left(\frac{cn_0}{8\pi} \right)^M \quad (8)$$

На основании измеренных значений дифракционной эффективности ξ для раствора полиметинового красителя 3274У рассчитано значение нелинейной вос-

приемчивости пятого порядка $|\chi^{(5)}| \approx 4 \cdot 10^{-16}$ ед. СГСЕ [36], в то время как кубическая восприимчивость $|\chi^{(3)}| \approx 10^{-10}$ ед. СГСЕ.

В заключение отметим, что рассмотренные схемы преобразования световых полей нелинейно-сформированными динамическими голограммами существенно расширяют возможности дифракционных методов оптической обработки информации и определения нелинейно-оптических характеристик сред. При многоволновом смещении дифрагированные пучки отличаются не только направлением распространения, но и фазой волны, что позволяет одновременно реализовывать различные виды преобразования волновых фронтов. Сочетание эффекта обращения волнового фронта с преобразованием частоты излучения может использоваться для визуализации ИК изображений со сложной пространственной структурой, компенсации искажений при распространении излучения в фазово-неоднородных средах.

ЭФФЕКТЫ ФОТОДИФфуЗИИ ПРИ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ В СИНТЕТИЧЕСКИХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Уникальные свойства таких современных фазовых голографических материалов, как фотополимеризующиеся смеси и дихромированный желатин [44, 45], во многом определяются процессами фотодиффузии, развивающимися при экспонировании. Инициирование подобных процессов в синтетических стеклообразных полимерах позволило бы создать голографические среды, сохраняющие достоинства известных, но требующие более простой процедуры приготовления, обладающие длительным сроком хранения и высокой устойчивостью голографических структур к внешним воздействиям.

При исследовании фоточувствительных слоев на основе синтетических стеклообразных полимеров, содержащих производные антрацена, нами обнаружено, что фотодимеризация последних создает микроструктуры, аналогичные *p*-дефектам (области локального сжатия полимера вокруг молекулы-фотопродукта) [37]. Показано, что дефекты обладают способностью захватывать фотохимически нейтральные примесные молекулы (остаточный растворитель), понижающие избыточную энергию неравновесного центра. В работах [22, 38–41] изучена динамика фазовых голографических решеток (ФГР), основанная на явлении захвата низкомолекулярной примеси структурными дефектами. Созданная модель предполагает, что в формировании решетки участвуют пространственно-модулированные распределения концентрации замещенного антрацена (C_A), его фотодимера (C_D) и фотохимически нейтрального низкомолекулярного компонента (C_N). Возникновение последнего вызывается диффузией фотонейтрального компонента вследствие захвата его молекул на фотоиндуцированных дефектах стеклообразного полимера. Распределение суммарной концентрации нейтральных молекул синфазно распределению фотодимера и противофазно по отношению к непревращенному антрацену. В отсутствие вклада нейтрального компонента в формируемую решетку показатель преломления n модулирован синфазно концентрации замещенного антрацена, т. к. его рефракция и рефракция фотодимера находятся в соотношении $R_A - 0,5R_D > 0$. Интенсивный перенос подвижных молекул в минимумы n вначале

уменьшает, а после инверсии фазы решетки вновь увеличивает ее дифракционную эффективность ($\Delta \mathcal{E}$).

Получены выражения, описывающие амплитуду модуляции $\Delta n(t)$ в процессе экспонирования и в постэкспозиционный период с учетом вклада нейтрального компонента:

$$\Delta n(t) = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} k [(2R_A - R_D - R_S \delta)t + \gamma^{-1} R_S \delta - \gamma^{-1} R_S \delta \exp(-\gamma t)], \quad t < t_e, \quad (9)$$

$$\Delta n(t) = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} k \left[R_S \delta (t_e - \gamma^{-1} \exp(-\gamma t) (\exp(\gamma t_e) - 1)) - (2R_M - R_D) t_e \right], \quad t \geq t_e, \quad (10)$$

где $k = C_A^{(0)} \epsilon \Delta E \Phi_D$; $C_A^{(0)}$ — концентрация замещенного антрацена; ϵ — экстинкция; ΔE — амплитуда модуляции освещенности; Φ_D — квантовая эффективность образования фотодимера; δ — коэффициент захвата (количество молекул нейтральной примеси, захватываемых дефектом); $\gamma = 4\pi^2 D \Lambda^{-2}$; D — коэффициент диффузии; Λ — период решетки.

Реализованы режимы записи голографических решеток, описываемые выражениями (9) и (10) (рис. 4). Определены значения δ , лежащие в диапазоне $1,7 \div 3,4$. Фотодиффузия в рассматриваемых системах обеспечивает усиление фотохимически записываемых ФГР с коэффициентом в пределах 2–15.

Конкуренция процессов фотохимической и диффузионной модификации показателя преломления позволяет осуществить практически важный режим «скрытой» записи фазовых голограмм [42]. Выбором интенсивности лазерных пучков удастся добиться взаимной компенсации фотохимического и диффузионного вкладов в Δn в течение всего периода экспонирования с последующим самоусилением ФГР в 50–250 раз. Такой режим исключает искажения интерференционного поля в процессе записи и образование шумовых голограмм, позволяя добиваться высокого качества голографических структур.

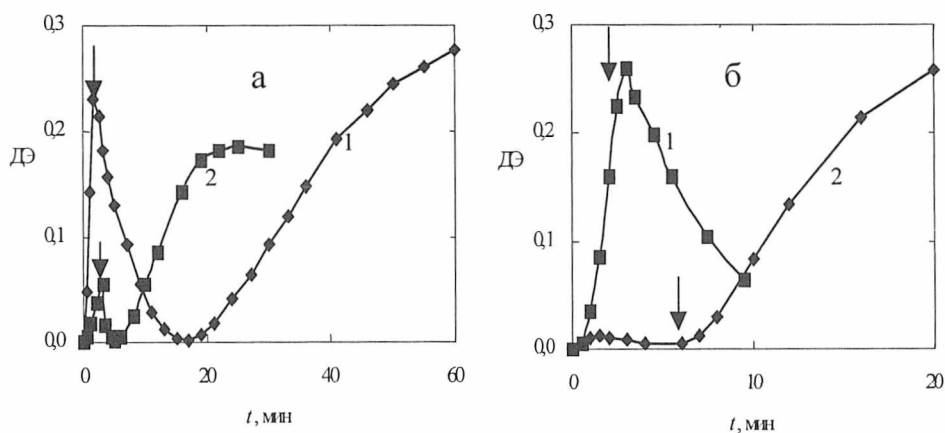


Рис. 4. Экспериментальные временные зависимости дифракционной эффективности голограмм с пространственными периодами 37 (а), 6,7 мкм (б) при температурах 335 (1а), 348 (2а), 341 (1б), 315 К (2б). Стрелками отмечены моменты прерывания экспонирования

ПОЛИМЕТИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ В СЛОЯХ ОПТИЧЕСКИХ ДИСКОВ

Проведены исследования фотофизических и фотохимических свойств полиметиновых красителей (ПК) в полимерных пленках, частным случаем которых являются регистрирующие слои оптических дисков для записи информации [43]. При увеличении концентрации красителей в пленках на несколько порядков уменьшается квантовый выход их флуоресценции. Спектры поглощения ПК в таких полимерных пленках при высокой концентрации красителей также претерпевают значительные изменения. Максимум спектра смещается в длинноволновую область на несколько десятков нанометров, увеличивается полуширина более чем в три раза, на коротковолновом крае спектра существенно увеличивается интенсивность дополнительного максимума. Кроме того, молярный коэффициент экстинкции в максимуме поглощения ПК в активных слоях приблизительно в два раза меньше, чем в малоцентрированном растворе. Наблюдаемые изменения спектров и выхода флуоресценции свидетельствуют об образовании в пленках ассоциатов молекул красителей.

Образование информационных битов в регистрирующих слоях и считывание информации по отражению излучения обычно осуществляется полупроводниковыми лазерами ($\lambda = 830$ нм). Одной из важнейших характеристик в таких системах является значение и спектральная зависимость коэффициента отражения. Спектр отражения красителей на оптических дисках сдвинут по отношению к их спектру поглощения на несколько десятков нанометров в длинноволновую сторону, в максимуме коэффициент отражения приближается к 40 %, а в области $\lambda = 830$ нм колеблется от 8 до 34 %. Дегазация ПК в пленках путем выдержки образцов при низком давлении (10^{-3} Тор) в течение нескольких часов и последующем облучении их в длинноволновую полосу поглощения приводит практически к остановке процесса фотодеструкции: без дегазации квантовый выход фотодеструкции составляет $\sim 10^{-5}$, а после дегазации – менее 10^{-8} . Дополнительное введение в состав пленок эффективных тушителей синглетного кислорода и триплетных состояний молекул красителей, органических и неорганических комплексов, содержащих никель, существенно замедляет фотодеструкцию ПК. Так, в случае введения $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квантовый выход фотодеструкции уменьшается в 37 раз. В целом установлено, что при возбуждении в пределах длинноволновой полосы поглощения фотодеструкция ПК происходит преимущественно вследствие самосенсибилизированного окисления синглетным кислородом.

При переходе к засветке в коротковолновые полосы поглощения фотодеструкция ПК в полимерных пленках значительно ускоряется, квантовый выход увеличивается примерно на три порядка, образующиеся фотопродукты отличаются спектрами поглощения. Введение тушителей синглетного кислорода – Ni-содержащих органических соединений – в этом случае не приводит к изменению квантового выхода фотодеструкции. Вместе с тем введение известного тушителя радикалов – аскорбиновой кислоты замедляет фотореакцию и приводит к уменьшению выхода фотодеструкции в три раза. Это свидетельствует о том, что при коротковолновом возбуждении фотореакция протекает по радикальному механизму.

В процессе фотодеструкции форма и положение электронных спектров поглощения ПК в высококонцентрированных пленках изменяются в направлении к

спектрам ПК в пленках с меньшей концентрацией; при этом в несколько раз увеличивается выход флуоресценции красителей. Наблюдаемые спектральные изменения указывают на уменьшение доли ассоциатов в пленках и интерпретированы в рамках схемы, учитывающей влияние на процесс фотодеструкции безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от мономерных молекул на ассоциаты. В таких полимерных пленках вследствие высокой концентрации красителей константа скорости безызлучательного переноса энергии возбуждения от мономерных молекул на ассоциаты может превышать скорости фотохимических процессов. Вследствие этого после акта поглощения квант света в результате переноса энергии возбуждения оказывается на ассоциатах, и в первую очередь именно они будут испытывать необратимые фотопревращения, что приведет к уменьшению доли последних.

ЛАЗЕРЫ НА РАСТВОРАХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Проведены исследования фотофизических и фотохимических свойств ПК и дицианометиленовых производных пирана (DCM), а также получены результаты по изучению особенностей генерации лазерного излучения активными средами на их основе [44–48]. С их использованием создан ряд новых соединений, перспективных в качестве активных лазерных сред для ближней ИК области спектра. Установлено, что эффективность процессов фотодеструкции заметно уменьшается при экранировании полиметиновой цепи заместителями, а также при использовании структур, обеспечивающих малый выход молекул в триплетное состояние. В частности, создание активных сред на основе красителей с ортофениленовым или диметиленовым мостиком в метиновой цепи сопряжения привело к увеличению фотостабильности при возбуждении в основную полосу поглощения в 5–10 раз. Изучение генерационных параметров (при накачке первой гармоникой рубинового или второй гармоникой неодимового лазеров) и фотостабильности этих соединений показало, что они превосходят известные лучшие аналоги для сопоставимых спектральных областей по генерационным параметрам (область перестройки частоты и кпд генерации) и особенно по фотостабильности (см. табл. 2).

На основании использования упомянутых результатов реализованы методы по улучшению фотостабильности активных сред путем введения в них добавок. Показано, что введение $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или Ni , Co , Fe – металлопорфиринов в активные среды на основе ПК приводит к повышению их фотостабильности в 1,3–2 раза, при этом остаются неизменными генерационные параметры. Использование достаточно вязкого растворителя, выбор пары красителей с соответствующими спектрально-люминесцентными свойствами и их концентраций позволило для смесей полиметиновых красителей впервые получить увеличение в 1,5 раза энергетического к.п.д. генерации. Для таких многокомпонентных сред проведен анализ влияния присутствия акцептора энергии электронного возбуждения на длительность возбужденного состояния донора. Установлено, что перенос энергии между компонентами смеси осуществляется по излучательному механизму.

Обнаружено значительное (в 1,5 раза) изменение кпд генерации растворов ПК в рабочем диапазоне температур для жидкостных лазеров (10–30 °C). Показано, что наблюдаемое явление находится в зависимости от изменения с температурой квантового выхода флуоресценции красителей [49]. Путем сопоставления расчетных

данных и результатов экспериментальных исследований наблюдаемое явление интерпретировано в рамках модели влияния на кпд генерации изменения эффективности процесса внутренней конверсии молекул красителей. По результатам исследований составлены рекомендации, направленные на обеспечение температурной стабилизации параметров генерации ПК (использование более вязких растворителей, а также необходимого для каждого конкретного красителя уровня превышения накачки над пороговой).

Таблица 2

Генерационные параметры и фотостабильность красителей

Краситель	Растворитель	λ_a , нм	λ_r , нм	кпд генерации, %	$\Delta\lambda$ генерации, нм	Φ_t	$\Phi \cdot 10^6$	$Q \cdot 10^{-3}$
DCM5	DMSO	500	711	40	650–830	0,02	0,3	1250
DCM6	DMSO	503	736	42	670–850	0,006	0,5	840
DCM7	DMSO	497	693	38	620–800	0,04	0,6	633
DCM*	DMSO	482	645	46	615–720	0,6	9,2	50
7030	этанол	723	760	33	765–812	0,12	0,37	891
7031	этанол	720	746	30	750–810	0,10	0,3	1000
341*	этанол	744	770	38	780–826	0,28	3,0	127
7006	ДМФ	749	818	25	808–905	0,02	1,7	147
IR-125*	DMSO			14	840–920		10	14
IR-144*	DMSO			21	835–890		60	3,5
7003	ДМФ	834	912	16	903–1000		17	9,4
7005	ДМФ	834	914	16	908–997		20	8,0
980*	ДМФ			20	920–950		170	1,2
7012	ДМФ	970	1008	10	1045–1150		89	1,1
7015	ДМФ	855	895	7	912–1020		110	0,6

Примечание. Данные для красителей, помеченных звездочкой (*), взяты из публикаций. Эксплуатационный параметр Q – это отношение кпд генерации к выходу фотодеструкции (Φ) красителя, DMSO – диметилсульфоксид, ДМФ – диметилформамид.

ГЕНЕРАЦИЯ ОДИНОЧНЫХ ПИКОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ В ЛАЗЕРАХ НА БИНАРНЫХ СМЕСЯХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ НАНОСЕКУНДНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Одним из наиболее простых способов получения ультракоротких импульсов (УКИ) в лазерах на красителях (ЛК) является пассивная модуляция добротности (ПМД), не требующая использования дополнительных внешних устройств управления. Особый интерес представляет режим работы ЛК, при котором генерируется одиночный спектрально-перестраиваемый пикосекундный импульс при накачке лазерной системы импульсами наносекундной длительности с энергиями, значительно превосходящими пороговый уровень возбуждения, что должно приводить к заметному снижению флуктуаций энергии генерируемого импульса и его длительности. Анализ показывает, что в силу ряда осложняющих обстоятельств простой режим ПМД не является радикальным решением проблемы получения стабильных одиночных пикосекундных импульсов в таких ЛК, а использование методов син-

хронизации мод или работа в режиме релаксационных колебаний и гашение нежелательных последующих импульсов являются сложными в реализации.

В работах [50, 51] предложены, теоретически обоснованы и экспериментально реализованы новые режимы генерации перестраиваемых по частоте одиночных пикосекундных импульсов в лазерах на бинарных смесях красителей при накачке импульсами наносекундной длительности с энергиями, значительно превосходящими пороговые значения. Показано, что создание условий для генерации в полосе усиления молекул насыщающегося поглотителя (НП) может существенно изменить характер генерации ЛК с двухкомпонентной активной средой. При этом в качестве НП могут выступать молекулы лазерного красителя, характеризующиеся наносекундным временем релаксации возбужденного состояния, что при традиционном методе пассивной модуляции добротности приводило бы к малому диапазону превышения интенсивностей возбуждения над порогом, при которых генерируется одиночный импульс. Показано, что при использовании предложенного метода генерационного восстановления потерь в резонаторе как в случае короткорезонаторного ЛК (КРЛК) (с базой резонатора порядка сотен мкм), так и РОС ЛК, динамический диапазон изменений интенсивности возбуждения, при котором наблюдается генерация одиночного пикосекундного импульса при накачке импульсом с длительностью 10 нс, существенно шире, чем в обычном режиме пассивной модуляции добротности, и сопоставим с получаемым при использовании «быстрозакрывающегося» НП. Проанализировано влияние различных механизмов переноса энергии на характеристики пикосекундной генерации лазеров на смесях красителей.

Теоретически показано, что в двухсекционном КРЛК с генерационным сбросом заселенности возбужденного состояния НП при соответствующем подборе параметров, обеспечивающих достаточно большое (порядка нескольких наносекунд) время жизни фотонов насыщающегося поглотителя в резонаторе, реализуется режим генерации одиночного пикосекундного импульса при многократном превышении интенсивности возбуждения над пороговым значением.

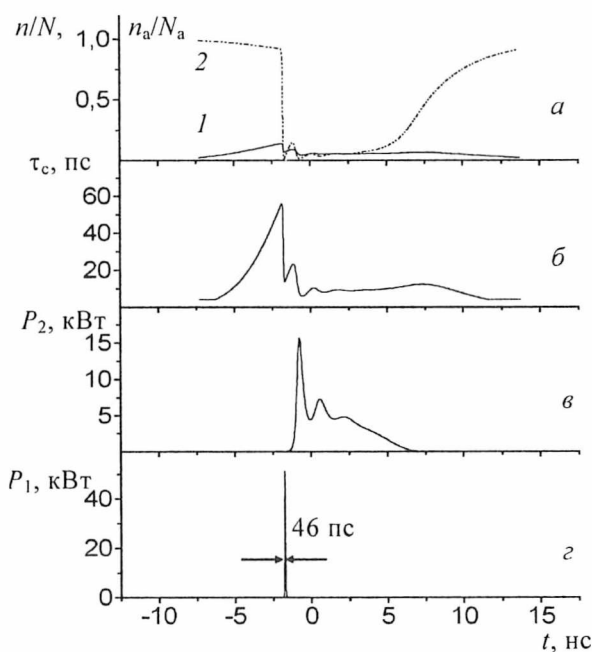


Рис. 5. РОС-лазер со спектральным переключением генерации. Зависимости заселенности возбужденного состояния генерационной среды (t) и основного состояния НП (2) (a), времени жизни фотонов в резонаторе с РОС ($б$), выходной мощности излучения генерации, сформированного во внешнем ($в$) и РОС ($г$) резонаторах, от времени. Отношение интенсивности возбуждения к пороговому значению равно 2. $R_1=1, R_2=0,04$

Предложен новый метод генерации одиночных перестраиваемых по частоте пикосекундных импульсов в РОС-лазере на бинарной смеси красителей (один из которых выполняет роль генерационной среды, а второй — НП) при накачке импульсами с длительностями наносекундного диапазона при значительном превышении интенсивности возбуждения над пороговым значением. Использование внешнего селективного резонатора, спектрально отстроенного от длины волны, задаваемой РОС-структурой, обеспечивает переключение генерации ЛК после просветления НП (с наносекундным временем жизни возбужденного состояния) первым пикосекундным импульсом, развивающимся на РОС, на длину волны, заданную внешней обратной связью. НП в таком режиме обеспечивает условия больших пороговых инверсных заселенностей генерационной среды для генерации первого пикосекундного импульса на РОС-структуре, при этом порог для генерации во внешнем резонаторе при просветленном НП достигается для относительно низких уровней инверсии генерационной среды, недостаточных для формирования в активной среде эффективной РОС-структуры. Теоретически (см. рис. 5) и экспериментально показано, что при двухкратном превышении интенсивности возбуждения над пороговым значением, при накачке ЛК импульсами второй гармоники лазера на АИГ: Nd^{3+} с длительностью на полувысоте 10 нс, реализуется генерация одиночного пикосекундного (с длительностью порядка 45 пс) импульса на длине волны, определяемой записанной в активной среде РОС.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Проведены исследования взаимосвязи спектрально-люминесцентных свойств и фотоактивности полиметиновых красителей в биологических системах (*in vitro* и *in vivo*) при введении в качестве фотосенсибилизаторов для фототерапии злокачественных опухолей [52–56]. Путем регистрации флуоресценции красителей с помощью разработанной аппаратуры для каждого соединения определено время после момента его введения, соответствующее их максимальному накоплению в клеточных структурах. Показано, что при введении красителей в нетоксичной дозе 0,5 мг/мл достигается достаточно высокая их концентрация в опухолевых клетках; для разных препаратов она колеблется в диапазоне от 10^{-11} до $2,1 \cdot 10^{-9}$ молей на миллион клеток.

Путем анализа спектральных свойств красителей в органических растворителях, воде, питательных средах и культурах клеток при различных концентрациях установлено, что в опухолевых клетках содержатся мономеры молекул красителей, а ассоциаты не образуются. Это является важным обстоятельством для обеспечения высокого коэффициента поглощения света фотосенсибилизаторами в биологических тканях. В результате исследований спектральных и поляризационных свойств красителей в воде, органических растворителях, питательной среде и клетках установлено, что в последних сольватная оболочка красителей состоит из биологических молекул.

На культурах двух штаммов опухолевых клеток HeLa и хороидальной меланомы НМ проведено исследование фототоксичности полиметиновых красителей. Воздействие на монослой клеток, содержащий ПК, излучением в области поглощения

фотосенсибилизаторов (для семнадцати из восемнадцати исследованных красителей) приводит к гибели опухолевых клеток. Наибольшей фототоксичностью на клеточных культурах обладают полиметиновые красители с индолининовыми концевыми группами и заместителями, способствующими их накоплению в клетках. Показано, что в процессе фотовоздействия уменьшается концентрация красителей в клетках, что происходит вследствие необратимых фотопревращений молекул красителей.

Осуществлена модификация молекул красителей в направлении создания соединений с заместителями, способствующими накоплению фотосенсибилизаторов в опухолевых клетках, а не соединений с высокой эффективностью образования синглетного кислорода. Введение глюкозы у атома азота через цепочку из трех CH_2 -групп не повлияло на положение спектра поглощения, его форму и коэффициент экстинкции красителей; спектры и квантовый выход флуоресценции также остались без изменений. Концентрация таких красителей при введении в нетоксичной концентрации в опухолевых клетках возросла примерно на порядок. Увеличилась их растворимость в этаноле и воде. Испытания фототоксичности указанных красителей показали их высокую эффективность.

Проведены эксперименты с полиметиновыми красителями на животных. С помощью люминесцентных измерений определены оптимальные времена накопления красителей в привитых на животных опухолях саркомы М1 и 45 и проведены исследования их фототоксичности в отношении этих штаммов. Показано, что флуоресценция ПК регистрируется с глубины опухолевых тканей примерно 1,5 см. Максимальная концентрация ПК в опухолевых узлах в зависимости от способа введения и природы красителя достигается через несколько минут или часов. Определены дозы света, необходимые для достижения максимального терапевтического эффекта. В экспериментах на животных установлено, что новые индолининовые полиметиновые красители имеют более высокую фотоактивность по сравнению с другими исследованными соединениями, выражающуюся в тотальной гибели тканей опухолевых узлов на всю глубину (до 14 мм).

В данной работе приведены результаты исследований в области лазерной физики и спектроскопии молекулярных систем и некоторых приложений, выполненных в основном на кафедре лазерной физики и спектроскопии, кафедре физической оптики и в лаборатории спектроскопии НИИ ПФП им. А. Н. Севченко рядом научных групп, которые представляют авторы данной работы. Считаю необходимым выразить признательность своим коллегам-исследователям из перечисленных подразделений, а также из других организаций. Их фамилии отражены в списке цитируемой литературы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Феофилов П. П. // Опт. и спектр. 1969. Т. 26. С. 554.
2. Вороний Е. С., Саржевский А. М. // Опт. и спектр. 1972. Т. 33. С. 486.
3. Севченко А. Н., Бузов А. И., Вороний Е. С. и др. // Докл. АН БССР. 1973. Т. 17. С. 117.
4. Вороний Е. С., Жолнеревич И. И., Саржевский А. М. // ЖПС. 1973. Т. 19. С. 730.
5. Вороний Е. С., Жолнеревич И. И., Саржевский А. М. // ЖПС. 1972. Т. 15. С. 421.
6. Бутько А. И., Вороний Е. С., Клищенко А. П. и др. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. на-ук. 1976. Т. 3. С. 99.
7. Бутько А. И., Вороний Е. С., Гайсенко В. А. и др. // Опт. и спектр. 1982. Т. 52. С. 253.