Таким образом, сам вклад молекулярных либраций в энергообмен между импульсами при их вырожденном попутном двухволновом смешении не слишком велик в отличие от встречной геометрии взаимодействия. Это обусловлено тем, что при попутном взаимодействии разность набегов фаз между сильным и слабым импульсами мала, тем более для тонких сред, тогда как при встречном взаимодействии она значительна, и поэтому энергообмен возможен даже при одинаковых интенсивностях входных импульсов. Однако несмотря на то, что абсолютный вклад либрационных движений молекул при попутном смешении импульсов и не велик, его влияние в сочетании с ориентационным механизмом приводит к изменению пиковой интенсивности слабого импульса на 15–20% по сравнению со случаем, когда учитывается только ориентационный эффект Керра.

Авторы выражают благодарность профессору А.А.Афанасьеву за полезные дискуссии.

1. Чабан А.А. // ЖЭТФ. 1969. Т.57. Вып.1(10). С.1387.
2. Зельдович Б.Я. // Краткие сообщения по физике. 1970. N 5. С.20.
3. Rother W. // Zs.Naturforsch. 1970. Bd.25a. N 7. P.1120.
4. Rother W., Meyer H., Kaiser W. // Zs.Naturforsch. 1970. Bd.25a. N 7. P.1136.
5. Yeh P. // IEEE J.QE-25. 1989. N 3. P.484.
6. Yeh P. // JOSA B. 1986. Vol.3. N 5. P.747.
7. Mack M.E. // Appl.Phys.Lett. 1968. Vol.12. P.329
8. Shokley R.C. // Appl.Phys.Lett.. 1982. Vol.40. N 11. P.930.
9. O'Meara T.R. // Opt.Engin.. 1982. Vol.21. N 2. P.271.
10. Cheung A.C., Rank D.M., Chiao R.Y., Townes C.H. //Phys.Rev.Lett. 1968. Vol.20. N 15. P.786.
11. Madden P.A., Tildesley D.J. // Mol.Phys. 1985. Vol.55. N 5. P.969.
12. Afanas'ev A.A., Gubar N.B., Samson B.A et all. // ICONO'95. 1995. Vol.1. P.164.
13. Afanas'ev A.A., Gubar N.B., Samson B.A. et all. // SPIE. 1995. Vol.2800. P.232.
14. Apanasevich A.P., Afanas'ev A.A., Gubar N.B., Urbanovich A.I. // Laser Phys. 1996. Vol.6. N 6. P.1050.
15. Губарь Н.Б. // ЖПС. 1997. Т.64. N 6. С.841.
16. Афанасьев А.А., Губарь Н.Б., Вакульчик П.А., Урбанович А.И. //6 Междунар. конфер. "Актуальные проблемы информатики": Сб. тр. Мн., 1998. Т.3. С.585.

Поступила в редакцию 07.02.2000.

УДК 535.34

Ю.И.МИКСЮК, А.Л.ТОЛСТИК

ФОРМИРОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО ОТКЛИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ ФОТОПРОТОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

A theoretical model for the nonlinear-optical response of complex organic compound solutions in conditions of proton phototransfer has been developed. The possibility to realize optical control over the spectroscopic and optical characteristics of a solution by the photoinduced pH of the medium has been demonstrated.

Фотопротолитические превращения, представляющие собой простейшие примеры фотохимических реакций, являются важным звеном многих биологических процессов (зрение, бактериальный фотосинтез, протонный транспорт в клетках и т.д.) и находят широкие технические приложения (перестраиваемые лазеры на красителях, элементы молекулярной электро-

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

ники, фотохромные материалы, светостабилизаторы полимеров, pH-индикаторы, люминесцентные зонды для исследования микрообъектов). Актуальность исследований фотопротолитических процессов в сложных органических соединениях обусловлена помимо всего прочего поиском новых нетрадиционных методов и сред для оптической обработки информации, управления пространственно-временной структурой световых пучков.

В работе представлены результаты теоретического моделирования фотопротолитических процессов в растворах сложных органических соединений. Проанализировано формирование нелинейно-оптического отклика в молекулярных системах при лазерном возбуждении и исследованы зависимости светоиндуцированного изменения показателя преломления и коэффициента поглощения от интенсивности возбуждающего излучения. Отличительной особенностью рассматриваемых молекулярных систем является формирование сложного нелинейного отклика за счет фотоиндуцированного самовоздействия посредством изменения текущих параметров раствора (состав сольватной оболочки, pH-фактор).

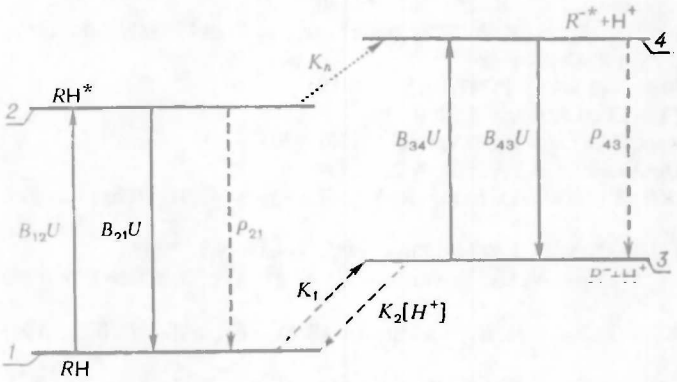

Рис. 1. Схема переходов между энергетическими уровнями исходной формы молекулы RH и ее радикала R˙ (сплошными линиями обозначены вынужденные переходы молекулы под действием излучения; штриховые линии соответствуют спонтанным и безызлучательным переходам).

Для модельных исследований была выбрана схема переходов между энергетическими уровнями исходной молекулы и радикала (рис.1), отвечающая одному из распространенных вариантов протекания реакции фотодиссоциации протона (случай резкого смещения химического равновесия в растворе в сторону прямой реакции при переводе молекул в возбужденное состояние). Использование стандартной процедуры решения системы кинетических уравнений для населенностей уровней в стационарном режиме взаимодействия позволило определить населенности уровней в виде:

$$N_1 = \frac{(N + N_0 - N_H)(B_{21}U + P_{21} + K_n)}{(B_{12} + B_{21})U + P_{21} + K_n}, \quad (1)$$

$$N_2 = \frac{(N + N_0 - N_H)B_{12}U}{(B_{12} + B_{21})U + P_{21} + K_n}, \quad (2)$$

$$N_3 = \frac{(N + N_0 - N_H)[K_1(B_{21}U + P_{21} + K_n) + K_n B_{12}U]}{[(B_{12} + B_{21})U + P_{21} + K_n]K_2 N_H}, \quad (3)$$

$$N_4 = \frac{(N + N_0 - N_H)\{K_n B_{12}U + [K_1(B_{21}U + P_{21} + K_n) + K_n B_{12}U](B_{34}U / K_2 N_H)\}}{[(B_{12} + B_{21})U + P_{21} + K_n](B_{43}U + P_{43})}, \quad (4)$$

где N – общая концентрация нейтральных молекул и радикалов, N_0 – исходная, N_H – текущая концентрация протонов, $B_{ij}U$ – вероятность вынужденных переходов, P_{ij} – вероятность спонтанных и безызлучательных переходов

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

между уровнями i и j, K_1 и K_n – вероятности фотодиссоциации протона молекулами, находящимися в основном и возбужденном состояниях. K_2N_H – вероятность присоединения протона в основном состоянии (обратная протолитическая реакция).

Текущая концентрация протонов N_H определяется выражением:

$$N_H = \left(-b + \sqrt{b^2 - 4ac}\right)/2a, \qquad (5)$$

где

$$a = K_2\left[(B_{12} + B_{21})U + P_{21} + K_n\right](B_{43}U + P_{43}) + K_2K_nB_{12}U,$$

$$b = -N_0K_2\left[(B_{12} + B_{21})U + P_{21} + K_n\right](B_{43}U + P_{43}) - (N + N_0)K_2K_nB_{12}U +$$

$$+ \left[K_1(B_{21}U + P_{21} + K_n) + K_nB_{12}U\right]\left((B_{34} + B_{43})U + P_{43}\right),$$

$$c = -(N + N_0)\left[K_1(B_{21}U + P_{21} + K_n) + K_nB_{12}U\right](B_{34} + B_{43})U + P_{43}).$$

Заметим, что знаки коэффициентов, входящих в (5), $a > 0$, $c < 0$ определяют однозначность решения уравнений (1)–(4).

Для определения коэффициента экстинкции учитываем поглощение молекул, находящихся в исходной форме, а также их радикалов:

$$\kappa = \frac{\hbar n_0}{2}\left(N_1B_{12} - N_2B_{21} + N_3B_{34} - N_4B_{43}\right), \qquad (6)$$

где n_0 – исходное значение показателя преломления (определяется растворителем).

Для нахождения резонансного изменения показателя преломления, связанного со сложным органическим соединением, используем соотношение Крамерса–Кронига (дисперсионное соотношение)

$$n(\omega) = 1/\pi \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(\omega')/(\omega' - \omega)d\omega',$$

связывающее действительную и мнимую части комплексного показателя преломления $\tilde{n} = n + i\kappa$ (см., например, [1–3]).

Предложенная теоретическая модель позволяет проанализировать влияние смещения полос поглощения различных форм молекул, вероятностей спонтанных и безызлучательных переходов, а также стоксова сдвига полос поглощения и люминесценции на нелинейный отклик среды. Для численного анализа светоиндуцированного оптического отклика сложных органических соединений с фотопереносом протона было выбрано типичное расположение полос поглощения и испускания исходной формы молекул и продукта реакции, отвечающее смещению полосы поглощения радикала в длинноволновую область спектра ($(\omega_0-\omega_R)/\Delta=2$, ω_0 и ω_R – центральные частоты полос поглощения исходной молекулярной формы и радикала, Δ – полуширина контуров). При расчетах использовалось приближение гауссовой формы зеркально-симметричных полос поглощения и испускания при стоксовом сдвиге в 1.6 Δ. Зависимости коэффициента экстинкции κ и показателя преломления n, связанные с переходами в сложных органических соединениях, от частоты зондирующего излучения ω при различных интенсивностях возбуждения I представлены на рис.2, 3. Рис.2 отвечает случаю, когда обратная реакция в основное состояние идет на порядок медленнее ($K_2N/P_{21}=1$ и 10 для рис.2 и рис.3 соответственно, κ_0 – начальный коэффициент экстинкции). Видно, что существуют спектральные области, в которых проявляется эффект оптического затемнения или просветления, а также

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

существуют частоты, на которых коэффициент экстинкции κ и показатель преломления n практически не изменяются (изменение κ или n при увеличении числа радикалов компенсируется изменениями κ, n за счет уменьшения числа молекул в исходной форме). В то же время существуют области частот, где имеет место немонотонная зависимость коэффициента поглощения и показателя преломления от интенсивности возбуждающего излучения.

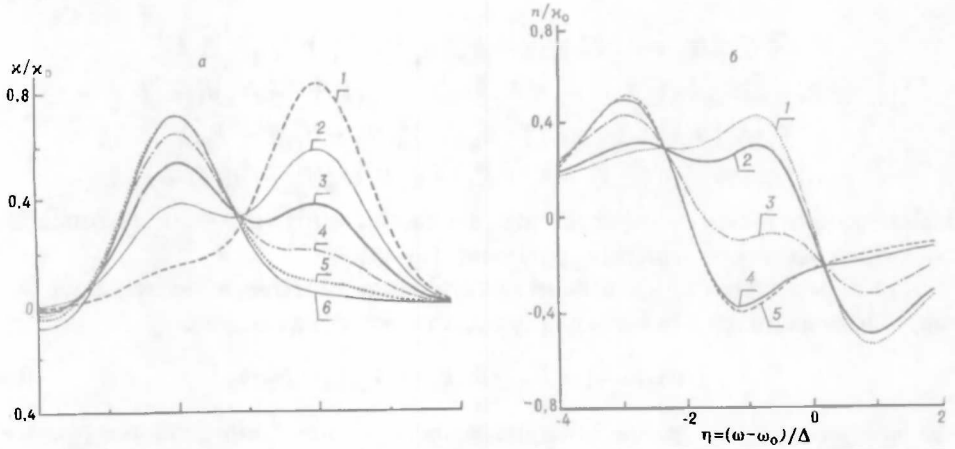

Рис. 2. Зависимость коэффициента экстинкции κ ($а$) и изменения показателя преломления n ($б$) от частоты сигнальной волны ω при различных интенсивностях возбуждения I: ($а$) – *1*–0,03; *2*–0,3; *3*–1; *4*–3; *5*–10; *6*–30; ($б$) –*1*–0,03; *2*–0,1; *3*–1; *4*–10; *5*–30; K_2N/P_{21}=1

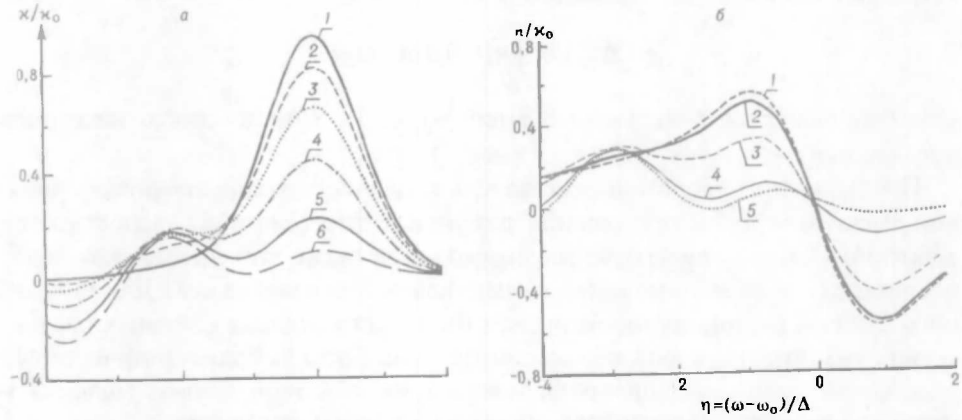

Рис. 3. Зависимость коэффициента экстинкции κ ($а$) и изменения показателя преломления n ($б$) от частоты сигнальной волны ω при различных интенсивностях возбуждения I : ($а$) – *1*–0,03; *2*–0,3; *3*–1; *4*–3; *5*–10; *6*–30; ($б$) –*1*–0,03; *2*–0,1; *3*–1; *4*–10; *5*–30; K_2N/P_{21}=10

Таким образом, проявление фотопротолитических процессов в растворе сложных органических соединений создает новые возможности управления оптическими свойствами молекулярных систем посредством фотоиндуцированного самовоздействия молекул. Сдвигая кислотно-основное равновесие в растворе, можно управлять спектроскопическими и оптическими характеристиками, осуществляя затемнение в одном спектральном диапазоне при одновременном просветлении в другой спектральной области. Такая ситуация подобна тому, как это достигается изменением pH раствора путем внесения в него кислоты или основания.

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

1. Pantell R.H., Puthoff H.E. // Fundamentals of Quantum Electronics. New York, 1969.
2. Кабанов В.В., Рубанов А.С. // Докл. акад. наук БССР. 1980. Т.24. №1. С.31.
3. Кабанов В.В., Рубанов А.С., Толстик А.Л. // Квантовая электроника. 1988. Т.15. №8. С. 1681.

Поступила в редакцию 07.02.2000.

УДК 541.64:532.72

А.И.СТАНКЕВИЧ, В.В.МОГИЛЬНЫЙ

ТЕРМОИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ 9-ФОРМИЛАНТРАЦЕНА В СЛОЯХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Thermal *Z/E*-isomerization of azomethine derivatives of antracene in thin films of poly(methylmethacrylate) is studied. Enhancing of electron-donating property of nitrogen-connected substituent leads to an inhibition of the reaction due to rotation mechanism predomination over inversion one. A rate of *Z/E*-isomerization becomes comparable with a rate of free volume diffusion from surface of the film making the molecular rearrangement highly sensitive to a relaxation of the polymer matrix.

Обратимо изомеризующиеся фотохромные соединения входят в число основных компонентов многих полимерных фоторегистрирующих сред, а также находят ряд других технических применений [1–3]. Эффективность и скорость молекулярной изомеризации в полимерном окружении определяются как типом фотохрома, полимера и способом приготовления слоя [4], так и динамикой структуры материала в процессе молекулярных превращений [5].

Азометины на основе 9-формилантрацена общей формулы (1) представляют собой гибридные фотохромы, позволяющие в зависимости от концентрации молекул и условий экспонирования проводить фотопревращения полиаценового ядра или азометиновой группы -CH=N-. При высокой концентрации таких азометинов (~10 мол.%) основным процессом является фотодимеризация антраценовых фрагментов, что может быть использовано для долговременной записи оптической информации. При более низкой концентрации доминирует *E/Z*-фото- и последующая темновая *Z/E*-термоизомеризация азометиновой группы, способные формировать динамические амплитудные и фазовые оптические изображения [6]. Исследования *Z/E*-термоизомеризации 9-антрилиденаминоэтанола и 9–(10–фенил)антрилиденаминоэтанола в стеклообразном полиметилметакрилате (ПММА) [5] показали, что скорость этого процесса в слоях толщиной ~ 1 мкм полностью определяется скоростью диффузионного поступления свободного объема в слой через его поверхность. Это, по-видимому, связано с необходимостью для осуществления акта молекулярной *Z/E*–термоизомеризации значительного избыточного свободного объема, доставляемого к фотоизомеризованным молекулам в виде диффундирующих кластеров. Вид заместителя *R* при азоте (1) может существенно изменять величину необходимого для *Z/E*-термоизомеризации избыточного объема и, следовательно, скорость процесса.

Целью настоящей работы является исследование электронного влияния заместителей при азоте азометиновой группы соединений (1) на скорость их *Z/E*-термоизомеризации в тонких слоях ПММА.

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm