

1. Б р е х о в с к и х Л. М. Волны в слоистых средах. М., 1973.
2. Б е л ь с к и й А. М. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 60. № 4. С. 792.
3. Б о р н М., В о л ь ф Э. Основы оптики. М., 1973.
4. Т у р н е г R. G. // Austr. Journ. Phys. 1980. V. 33. № 2. P. 319.

Поступила в редакцию 28.03.94

УДК 535.37

С. А. САХАРУК, С. К. ГОРБАЦЕВИЧ

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БИСТАБИЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ВЯЗКИХ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

The possibility of a bistable response of absorption (fluorescence intensity) for a system «complex moleculesolvation cell» to the change in the excitation intensity due to the processes of intermolecular relaxation has been theoretically studied.

Процессы межмолекулярной релаксации (ММР) играют важную роль в фотофизических явлениях, происходящих в растворах сложных органических молекул, и оказывают существенное влияние на формирование их спектрально-люминесцентных характеристик. Соответствующие закономерности хорошо изучены как для обычных условий возбуждения [1], так и при воздействии на систему оптическим излучением высокой интенсивности [2—5]. Подробно изучены закономерности проявления ММР ориентационной и трансляционной природы в спектрах излучения растворов. Показано [1, 6], что характер соответствующих молекулярных перестроек и скорость их протекания существенно зависят от соотношения между временем пребывания молекулы в возбужденном состоянии  $\tau_e$  и постоянной времени ММР  $\tau_R$ . При этом, варьируя интенсивность, длительность и спектральный состав возбуждающего излучения, можно менять параметры ММР в широких пределах, а следовательно, и оптические свойства растворов [6—11]. Это создает возможность для управления спектрально-люминесцентными характеристиками таких систем.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию возможного бистабильного отклика поглощения (интенсивности флуоресценции) системы «сложная молекула — сольватная оболочка» на изменение возбуждающей интенсивности, обусловленного процессами ММР. Для анализа процессов, протекающих в такой системе, воспользуемся четырехуровневой схемой, предложенной в [1]. Ее параметры определяются соотношением между средним временем пребывания молекулы в основном ( $\tau_g$ ) и возбужденном ( $\tau_e$ ) состояниях, постоянной времени ММР ( $\tau_R$ ), а также длительностью воздействия на систему мощным оптическим излучением ( $t_{\text{возб}}$ ). Согласно [1, 3, 5—9, 12], могут быть реализованы четыре основных случая: 1) полная релаксация в основном и возбужденном состояниях ( $\tau_R \ll \tau_e, \tau_g$ ); 2) полная релаксация в основном и частичная в возбужденном состояниях ( $\tau_e < \tau_R < \tau_g$ ); 3) полная релаксация в возбужденном и частичная в основном состояниях ( $\tau_g < \tau_R < \tau_e$ ); 4) частичная релаксация в основном и возбужденном состояниях ( $\tau_g \sim \tau_e \sim \tau_R$ ).

Рассмотрим процессы межмолекулярной релаксации в данной системе, когда время  $\tau_R$  больше времени жизни молекул в возбужденном состоянии  $\tau_e$ . Тогда за время пребывания молекулы активатора в возбужденном состоянии процесс межмолекулярной релаксации не будет успевать завершиться. Если процесс возбуждения достаточно длинный

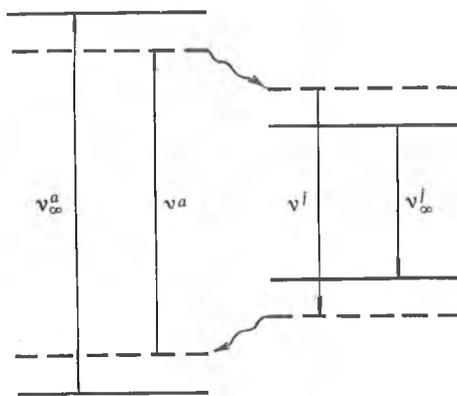


Рис. 1. Схема энергетических уровней и переходов при  $\tau_R > \tau_e$ ,  $\tau_g$  и  $t_{\text{возб}} \gg \tau_R$ .

( $t_{\text{возб}} \gg \tau_R$ ) и его интенсивность велика (время жизни молекулы в основном состоянии оказывается меньше, чем время ориентационной релаксации), то возникают условия для осуществления вынужденной (ступенчатой) релаксации, впервые описанной в [8, 9] (рис. 1). При этом, как показано в [8, 9], при достаточно больших значениях  $t_{\text{возб}}$  положения спектров поглощения и испускания будут осциллировать около некоторых средних значений, отвечающих стационарному режиму. Выражения для стационарных значений частот поглощения и испускания молекулы активатора получены в предположении дебаевской модели межмолекулярной релаксации [3, 5]:

$$v_{\text{ст}}^a = v_{\infty}^a - (v_{\infty}^a - v_{\infty}^f) \frac{\tau_e}{\tau_e + \tau_g} \frac{\tau_R}{\tau_R + \tau_g}, \quad (1)$$

$$v_{\text{ст}}^f = v_{\infty}^f - (v_{\infty}^f - v_{\infty}^a) \frac{\tau_g}{\tau_e + \tau_g} \frac{\tau_R}{\tau_R + \tau_e}. \quad (2)$$

Из выражений (1), (2) следует, что положение спектров поглощения и испускания, отвечающих стационарному режиму возбуждения, определяется временем пребывания молекулы активатора в основном состоянии между актами поглощения света, которое, в свою очередь, определяется интенсивностью возбуждения и сечением поглощения молекулы на частоте поглощения.

Рассмотрим вопрос о релаксационном смещении спектра поглощения. При слабой накачке, когда время жизни основного состояния велико, процессы межмолекулярной релаксации успевают полностью завершиться за промежутки времени между актами поглощения света. При увеличении интенсивности света, когда процессы межмолекулярной релаксации в основном состоянии не успевают завершиться за промежутки времени, следующие между актами поглощения света, спектр поглощения может испытывать только длинноволновый сдвиг [13].

Такое длинноволновое смещение спектра поглощения активатора при увеличении интенсивности возбуждения может, в принципе, привести к появлению бистабильного отклика поглощения (интенсивности люминесценции) на изменение интенсивности возбуждающего излучения. Действительно, если проводить возбуждение молекул активатора на достаточно далеком красном крае спектра поглощения, то даже при значительной интенсивности возбуждающего излучения, в силу малости сечения поглощения, в возбужденное состояние будет переходить малая доля молекул активатора. При увеличении интенсивности возбуждающего излучения произойдет смещение спектра поглощения молекулы активатора в низкочастотную область, что приведет к резкому увеличению сечения поглощения на частоте возбуждающего излучения. После этого может оказаться, что снижение интенсивности возбуждения до первоначальной интенсивности не приведет к уменьшению доли молекул в возбужденном состоянии до величины, которая наблюдалась до повышения интенсивности возбуждения, т. е. в ходе зависимости интенсивности флуоресценции (положения спектра поглощения или испускания) активатора от интенсивности возбуждения может наблюдаться гистерезис.

Для проверки высказанного предположения проведем расчет. Будем считать, что молекула активатора имеет достаточно большой квантовый выход образования триплета. Это устранил нежелательные в данном случае вынужденные переходы, а также, что более существенно, приведет к большому времени жизни возбужденного состояния, что, в свою очередь, позволит наблюдать все эффекты при умеренных интенсивностях возбуждающего излучения.

Спектр поглощения молекулы (его длинноволновой край) зададим в экспоненциальном виде. Воспользуемся выражениями, приведенными в [3, 5] для положения спектров поглощения при стационарном возбуждении, не представляется возможным, поскольку при выводе этих выражений полагалось, что интенсивность возбуждения — постоянная величина. В нашем же случае, в ходе релаксационного смещения спектра поглощения, меняется интенсивность поглощения. Поэтому воспользуемся следующей процедурой, которая близка к процедурам расчета,

описанным в [3—5], но позволяющей учесть изменение интенсивности поглощения в ходе релаксационного смещения спектра. Согласно [1], частота поглощения (испускания)  $\nu_t^{a(f)}$  в любой момент времени  $t > 0$  равна:

$$\nu_t^a = \nu_\infty^a + (\nu_0^a - \nu_\infty^a) e^{-t/\tau_R}, \quad (3)$$

$$\nu_t^f = \nu_\infty^f + (\nu_0^f - \nu_\infty^f) e^{-t/\tau_R}, \quad (4)$$

где частоты  $\nu_0^{a(f)}$  соответствуют положению спектров поглощения и испускания в момент времени  $t = 0$ , а частоты  $\nu_\infty^{a(f)}$  соответствуют положению спектров поглощения или испускания при достижении равновесия в системе. Будем считать, что в момент времени  $t = 0$  было ступенчато включено возбуждающее излучение. Тогда по прошествии некоторого времени  $t_1$  система перейдет в возбужденное состояние и просуществует там некоторое время.

После перехода молекулы активатора в возбужденное состояние в сольвате начнется процесс релаксации, а после перехода молекулы в основное состояние будет проходить процесс обратной релаксации. Если время жизни молекулы в основном и возбужденном состояниях окажется меньше времени ориентационной релаксации, то молекула в основном и в возбужденном состояниях не будет успевать прийти к своему равновесному состоянию, характеризующемуся значениями частот  $0-0$ -перехода  $\nu_\infty^{a(f)}$ .

В этом случае после  $n$ -го цикла возбуждения (по прошествии некоторого времени  $t'$  после включения возбуждающего излучения) положение спектров испускания (поглощения) может быть описано выражениями (3) и (4), однако в этом случае конечное значение частоты  $(n-1)$ -цикла возбуждения является начальным для следующего. При этом время  $t$ , которое следует подставлять в выражения (3), (4), отсчитывается от момента последнего квантового перехода. После проведения усреднения по случайным величинам различных интервалов времени  $t_n - t_{n-1}$  нахождения молекулы в основном (возбужденном) состоянии и устремлении числа циклов возбуждения  $n$  к бесконечности, можно получить значение частоты поглощения (испускания) для стационарного режима возбуждения. При этом учитывалось, что случайная величина времени нахождения молекулы активатора в возбужденном состоянии определяется параметром  $\tau_e$ , а в основном —  $\tau_g$ . Причем величина  $\tau_g$  зависит от интенсивности возбуждения и положения спектра поглощения молекулы активатора согласно

$$\frac{1}{\tau_g} = I \sigma(\nu_m, \nu_{\text{возб}}), \quad (5)$$

где  $I$  и  $\nu_{\text{возб}}$  — интенсивность и частота возбуждающего света,  $\sigma(\nu_m, \nu_{\text{возб}})$  —

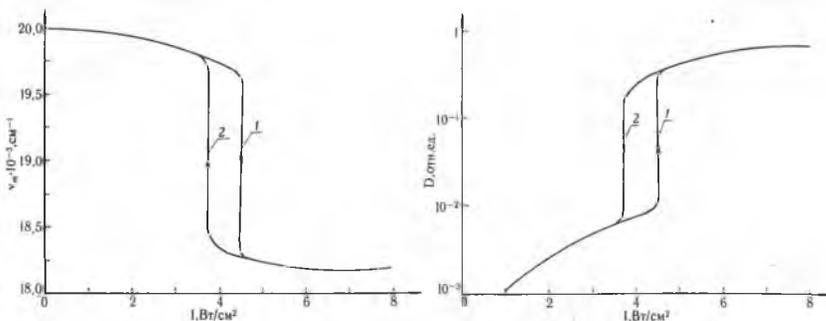


Рис. 2. Зависимость  $\nu_m$  спектра поглощения активатора от интенсивности возбуждающего излучения

Рис. 3. Зависимость интенсивности поглощения активатора в максимуме от интенсивности возбуждающего излучения

сечение поглощения активатора на частоте  $\nu_{\text{возб}}$ ,  $\nu_m$  — частота максимума спектра поглощения, зависящая от интенсивности возбуждения.

На рис. 2 и 3 приведены зависимости  $\nu_m$  спектра поглощения активатора и интенсивности поглощения в максимуме от интенсивности возбуждающего света при увеличении интенсивности возбуждения (кривые 1) и уменьшении интенсивности возбуждения (кривые 2). В расчете были приняты следующие параметры:  $\nu_0^a = 20\,000\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_0^a = 18\,000\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{возб}} = 17\,500\text{ см}^{-1}$ ,  $\tau_c = 0,01\text{ с}$ ,  $\tau_R = 0,1\text{ с}$ ,  $\sigma = 4 \cdot 10^{-16}\text{ см}^2$ , полуширина низкочастотного крыла спектра  $\sim 300\text{ см}^{-1}$ . Из рисунков видно, что данные зависимости имеют ярко выраженный гистерезисный вид. При времени жизни возбужденного (триплетного) состояния молекулы активатора порядка 0,01 с интенсивности возбуждения оказываются вполне приемлемыми для наблюдения указанных зависимостей в эксперименте.

1. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., 1972.
2. Мазуренко Ю. Т. // Квант. электроника. 1979. Т. 6. № 8. С. 1712.
3. Бахшиев Н. Г., Воропай Е. С., Гайсенко В. А., Гириин О. П., Саржевский А. М. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. Вып. 6. С. 1117.
4. Бахшиев Н. Г., Гириин О. П. // Там же. 1982. Т. 52. Вып. 1. С. 12.
5. Они же. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 2. С. 318.
6. Бахшиев Н. Г. // Тр. ГОИ. 1979. Т. 45. Вып. 179. С. 3.
7. Аристов А. В., Бахшиев Н. Г., Кузин В. А., Питерская И. В. // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 30. Вып. 1. С. 143.
8. Гириин О. П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 3. С. 550.
9. Гириин О. П., Бахшиев Н. Г. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4: Физ. Хим. 1978. № 16. С. 141.
10. Бутько А. И., Воропай Е. С., Жолнеревич И. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1978. Т. 42. № 3. С. 626.
11. Богданов В. Л., Клочков В. П. // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 46. Вып. 1. С. 188.
12. Аристов А. В., Маслюков Ю. С. // Там же. 1978. Т. 45. Вып. 6. С. 1102.
13. Гириин О. П., Бахшиев Н. Г. // Там же. 1986. Т. 60. Вып. 2. С. 418.

Поступила в редакцию 11.04.94.

УДК 535.39

В. В. ЕРМАКОВ, И. В. СТАШКЕВИЧ

## ВУГЛОВАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АПТЫЧНЫХ СИСТЕМ З АНИЗОТРОПНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

The angle characteristic of optical systems containing birefringent materials has been determined and its form for spherical refractive surface has been calculated.

Тэорыя эйканала з'яўляецца эфектыўным метадам выўлення агульных заканамернасцяў распаўсюджання светлавых пучкоў. Адным са спосабаў вызначэння законаў параксіяльнай аптыкі і аберацый ніжэйшых парадкаў у рамках гэтай тэорыі з'яўляецца прымяненне вуглавой характарыстыкі [1, 2]. Для ізатропных рэчываў тэорыя дастаткова развітая. Мэтай дадзенай работы з'яўляецца абгульненне разглядаемай тэорыі на выпадак анізатропных рэчываў — разлік вуглавой характарыстыкі аптычных сістэм, якія ўтрымліваюць крысталічныя элементы.

Нагадаем пастулаты, на аснове якіх будзе праводзіцца разлік вуглавой характарыстыкі. У адпаведнасці з прынцыпамі геаметрычнай аптыкі прамень распаўсюджваецца ў анізатропным рэчыве па прынцыпу Ферма [3], г. зн. прамень, што праходзіць праз пункты А і В, распаўсюджваецца ўздоўж той лініі, для якой даўжыня аптычнага шляху дасягае мінімальнага значэння. Хвалевымі паверхнямі называюць паверхні, ў якіх фаза хвалі аднолькавая. У адпаведнасці з [2] і [5] даўжыні аптычнага шляху рэальных промяў паміж пунктамі, што знаходзяцца на адных і тых жа хвалевых паверхнях, роўныя. У адрозненне ад ізатропных рэчываў паказчык пераламлення для промяя ў анізатропным асяроддзі залежыць ад напрамку распаўсюджання, таму промні ў анізатропным рэчыве не артаганальныя хвалевай паверхні, а скорасць распаўсюджання энергіі не роўна фазовай скорасці. Паказчыкі пераламлення для промяя і фазовай нармалі, а таксама напрамкі промяя і нармалі для аднавосевага крышталю звязаны паміж сабой суадносінамі [4]: