

вращения плоскости поляризации света в кристалле. Задача такого типа решалась в работе [5]. Теоретические зависимости, построенные с использованием результатов модели [5], приведены на рис. 2. При их расчете использовались следующие параметры (напр., [5]): фотоупругие постоянные  $P_{11} = -0,16$ ,  $P_{12} = -0,13$ ,  $P_{13} = -0,12$ ,  $P_{44} = -0,015$ ; электрооптический коэффициент  $R_{41} = -5,0 \cdot 10^{-12}$  м/В; модули упругости  $C_{11} = 12,96 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>,  $C_{12} = 2,99 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>,  $C_{44} = 2,45 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup> и пьезоэлектрический коэффициент  $e_{14} = 1,12$  Кл/м<sup>2</sup>. Феноменологическое значение величины электрического поля решетки  $E_0 = 0,5$  кВ/см было выбрано исходя из наилучшего согласия с экспериментальными данными. Кривая 1, полученная без учета оптической активности и пьезоэффекта, является симметричной относительно угла  $\Theta = 90^\circ$ . Кривая 2, построенная с учетом оптической активности, уже не симметрична и по расположению максимумов удовлетворительно согласуется с экспериментом. Однако в области провала (при угле  $\Theta$ , близком к  $100^\circ$ ) наблюдается значительное расхождение в значениях коэффициента отражения с экспериментальными данными (почти в два раза). Наилучшее согласие с экспериментом дает одновременный учет оптической активности и пьезоэффекта (кривая 3).

Таким образом, показано, что эффективность обращения волнового фронта сильно зависит от угла  $\Theta$ , определяющего ориентацию кристалла, а максимальное значение коэффициента отражения достигается при угле  $\Theta$ , отличном от углов  $0^\circ$  и  $90^\circ$ , характеризующих традиционные геометрии четырехволнового смешения. Учет оптической активности позволяет приближенно рассчитать угол поворота кристалла, при котором коэффициент обращения максимален. Учет пьезоэффекта позволяет получить лучшее согласие теоретических и экспериментальных значений. Дальнейшая оптимизация условий обращения волнового фронта может быть достигнута за счет вариации отношения интенсивностей пучков, изменения их поляризации и приложения к кристаллу внешнего электрического поля.

Автор благодарит Толстика А. Л. и Чалея А. В. за обсуждение работы и полезные замечания.

#### Список литературы

1. Петров М. П., Степанов С. И., Хоменко А. В. Фоточувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации. Л., 1983.
2. Yeh P. // Opt. Lett. 1987. V. 12. № 2. P. 138.
3. Erdmann A., Kovarschik R., Wenke L. // Journ. Modern. Opt. 1988. V. 35. № 10. P. 1727.
4. Акустические кристаллы / Под ред. М. П. Шасколькой. М., 1982.
5. Shepelevich V. V., Shandarov S. M., Mandel A. E. // Ferroelectrics. 1990. V. 110. P. 235.
6. Шандаров С. М., Шепелевич В. В., Хатьков Н. Д. // Оптика и спектр. 1991. Т. 70. № 5. С. 1068.

Поступила в редакцию 28.11.91.

УДК 535.37

С. К. ГОРБАЦЕВИЧ, И. М. ГУЛИС

### ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ШТАРК—ЭФФЕКТ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЯХ

Многообразие фотофизических процессов, реализующихся в электронно-возбужденных молекулярных ансамблях, позволяет рассматривать молекулярные системы как перспективные среды для создания устройств оптической обработки информации, характеризующихся сложной динамикой отклика на световые воздействия. Имющиеся в литературе примеры анализа возможностей использования молекулярных сред в устройствах преобразования оптических сигналов основываются чаще всего на достаточно тривиальных эффектах типа насыщения поглощения [1]. Тем не менее даже в рамках таких простейших подходов перспективы использования молекулярных систем оказываются многообещающими, в первую очередь в связи с высокими сечениями поглощения, характерными для электронных переходов в сложных молекулах. Принципиально новые возможности могут открывать-

ся при использовании коллективных свойств молекулярных систем. В настоящей работе анализируются статические и динамические характеристики ансамбля сложных органических молекул, поведение которого определяется электростатическим взаимодействием дипольных моментов молекул в возбужденном и электронном состояниях.

Как известно, в условиях, когда электронные полосы поглощения сложных молекул (типа красителей) формируются за счет электрон-фононного взаимодействия и неоднородного уширения, типичные значения сечения поглощения имеют величины порядка  $10^{-16}$  см<sup>2</sup>. При низких температурах, в условиях, когда электрон-фононное взаимодействие существенно ослабевает, в бесфононных линиях сечения поглощения могут быть выше на 3—4 порядка [2]. Это обстоятельство обеспечивает возможность существенного снижения требуемых для оптического управления плотностей энергии (мощности).

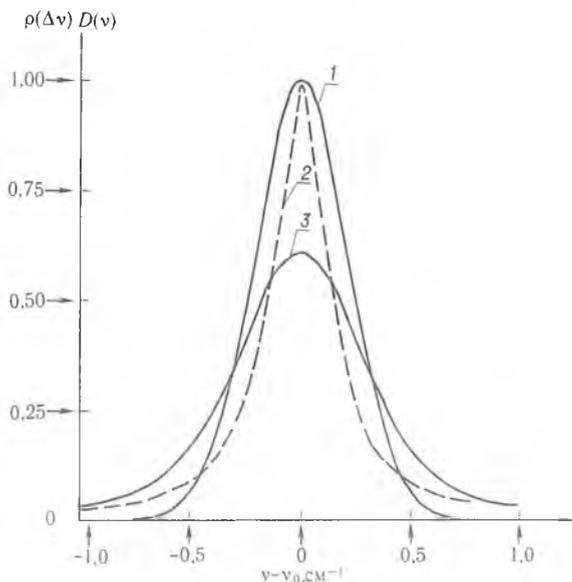


Рис. 1. Спектры поглощения однородного контура (1) и уширенного за счет фотоиндуцированного Штарк-эффекта (2). Функция распределения по частотам 0 — 0-перехода

ся поле, создаваемое данной молекулой (будем называть ее условно индуктором), может находиться значительное число других молекул (вообще говоря, это могут быть молекулы другого соединения). За счет изменения энергии взаимодействия произойдут сдвиги частот переходов в окружающих молекулах («фотоиндуцированный Штарк-эффект»), в результате чего изменится контур неоднородно уширенного спектра. При условии, что однородные контуры представляют собой узкие бесфононные линии, небольшие сдвиги частот в слабых полях должны привести к значительному изменению контура, т. е., можно ожидать, что влияние «индуктора» будет достаточно далекодействующим, и в его сфере воздействия окажется много молекул.

Итак, полагаем, что все молекулы, включая молекулы индуктора, в основном состоянии имеют нулевой дипольный момент, а при переводе в возбужденное состояние дипольный момент индуктора и остальных молекул возрастает до величин  $\mu_u$  и  $\mu$  соответственно. В такой системе при переводе индуктора в возбужденное состояние будет наблюдаться уширение контура поглощения (от однородной ширины до контура, представляющего собой свертку однородного контура с функцией неоднородного уширения). Для численного расчета функции неоднородного уширения опишем вокруг пробной молекулы куб с ребром 20 нм, который заполним молекулами индуктора, находящимися в возбужденном состоянии (т. е., с дипольным моментом  $\mu_u$ ). Число этих молекул определяется в соответствии с распределением Пуассона для среднего числа, отвечающим данной концентрации возбужденных молекул индуктора, которая, в свою очередь, определяется услови-

Проанализируем возможности реализации нового подхода, позволяющего при использовании молекулярных систем с узкими (бесфононными) линиями достигать резкого снижения энергии управления. Идею подхода можно пояснить следующим образом. В обычных вариантах оптического управления поглощение рабочей средой одного кванта света приводит к изменению оптических характеристик одной молекулы. Явного усиления эффекта можно было бы достичь, если бы поглощение одного кванта молекулой оказывало бы воздействие на некоторый ансамбль молекул. Пусть в результате перевода некоторой молекулы в возбужденное состояние существенно меняются ее электрические характеристики (например, возрастает дипольный момент). В изменившемся

ями возбуждения. Координаты этих молекул и направления дипольных моментов выбираются случайным образом. Ограничимся рассмотрением только диполь-дипольных взаимодействий, так как индукционные и дисперсионные взаимодействия в данном случае не окажут заметного влияния на результаты расчета. Вычисляя энергию взаимодействия пробной молекулы с молекулами индуктора и многократно повторяя эту операцию для новых случайных конфигураций, построим функцию неоднородного уширения. Свертка ее с однородным контуром дает уширенный спектр.

На рис. 1 приведены результаты такого расчета для следующих вполне реалистичных параметров: концентрация возбужденных молекул индуктора  $C_x = 10^{-3}$  моль/л,  $\mu_u = 10D$ ,  $\mu = 2D$ , однородная ширина контура принималась  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . Как следует из рисунка, за счет уширения пиковая интенсивность в максимуме полосы поглощения падает вдвое, что вполне достаточно для управления пропусканием. При общей концентрации индуктора  $C_0$

величина  $C_x$  достигается при плотности энергии  $E = \frac{C_x n \nu}{C_0 \sigma_u}$ . Для  $C_x = 10^{-3}$  моль/л,  $C_0 = 1$  моль/л,  $\sigma_u = 10^{-13} \text{ см}^2$  расчет дает  $E = 4 \cdot 10^{-9} \text{ Дж/см}^2 = 4 \cdot 10^{-17} \text{ Дж/мкм}^2$  — величина заведомо превосходящая как все достигнутое, так и, по-видимому, требующийся практический уровень. Еще меньшие энергии управляющих сигналов можно получить, если рассмотреть ориентированный ансамбль молекул, что в принципе может быть достигнуто путем внедрения молекул в кристалл (матрицы Шпольского).

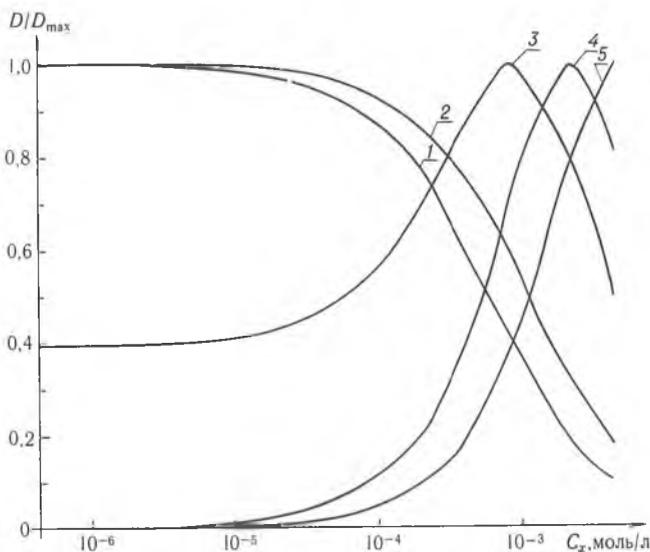


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации молекул индуктора в возбужденном состоянии. Отстройка частоты:  $\nu - \nu_0 = 0(1), 0.5(2), 1(3), 2(4), 4 \text{ см}^{-1}(5)$ .

Если ансамбль состоит из молекул одного типа, то в зависимости от частоты возбуждающего света с ростом концентрации молекул в возбужденном состоянии может наблюдаться как убыль поглощения на частоте возбуждения (рис. 2, кривые 1, 2), так и его возрастание (см. рис. 2, кривые 3—5); оптические плотности пронормированы на максимальное значение  $D_{\max}$  в диапазоне анализируемых концентраций  $C_x$ ; расчеты проведены для системы ориентированных молекул  $\mu = 4,5D$ , ширина однородного контура  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Рассмотрим динамику накопления молекул в возбужденном состоянии после включения возбуждающего света. Для доли молекул в возбужденном состоянии  $X = \frac{C_x}{C_0}$  ( $C_0$  — концентрация молекул активатора) можно записать:

$$\frac{dX}{dt} = (1 - X) \langle \sigma_u(x) \rangle I - XK_f. \quad (1)$$

Здесь  $K_f$  — константа флуоресценции.

В выражении (1) среднее сечение поглощения  $\langle \sigma_u(X) \rangle$  зависит от концентрации молекул активатора в возбужденном состоянии и определяется сверткой функции распределения молекул по частотам 0—0-перехода с однородным контуром:

$$\langle \sigma_u(X) \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \sigma^*(\nu_b - \Delta\nu) \rho(\Delta\nu, C_x) d(\Delta\nu)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\Delta\nu, C_x) d(\Delta\nu)}. \quad (2)$$

Здесь  $\rho(\Delta\nu, C_x)$  — функция распределения молекул по частотам 0—0-перехода, которая рассчитывалась по описанной методике (в расчете рассматривался пространственно неупорядоченный ансамбль ориентированных молекул, имеющих дипольный момент в возбужденном состоянии  $\mu = 4,5 \text{ D}$ ,  $\sigma^*(\nu_b)$  — сечение поглощения однородного контура на частоте возбуждения).

На рис. 3 а представлено зависимость доли молекул активатора в возбужденном состоянии от времени после ступенчатого включения возбуждающего света для различных его интенсивностей (время приведено в единицах  $\tau_f$ ). В расчете принималось, что концентрация молекул активатора  $C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, отстройка частоты возбуждения от максимума полосы поглощения однородного контура  $\nu_0 - \nu_b = 2 \text{ см}^{-1}$ , ширина однородного контура равнялась  $1 \text{ см}^{-1}$ . Из рисунка видно, что приведенные динамики носят нетривиальный характер. Система как бы находится в режиме ожидания, после чего происходит переход к значению стационарных заселенностей. Причем «время ожидания» тем больше, чем меньше интенсивность возбуждения (ср. кривые 1—3, рис. 3 а).

Такое поведение рассматриваемой системы объясняется следующими причинами. В силу низкого сечения поглощения на частоте возбуждения в возбужденное состояние переходит малая доля молекул активатора. Однако после перехода в возбужденное состояние молекула своим электрическим полем (в возбужденном состоянии ее дипольный момент отличен от нуля) воздействует на молекулы окружения и их спектр поглощения сдвигается на некоторую величину  $\Delta\nu$ . В результате этого сдвига сечение поглощения некоторых из них может возрасти и существенно повысится вероятность поглощения этими молекулами. Как только новые молекулы перейдут в возбужденное состояние, в результате фотоиндуциро-

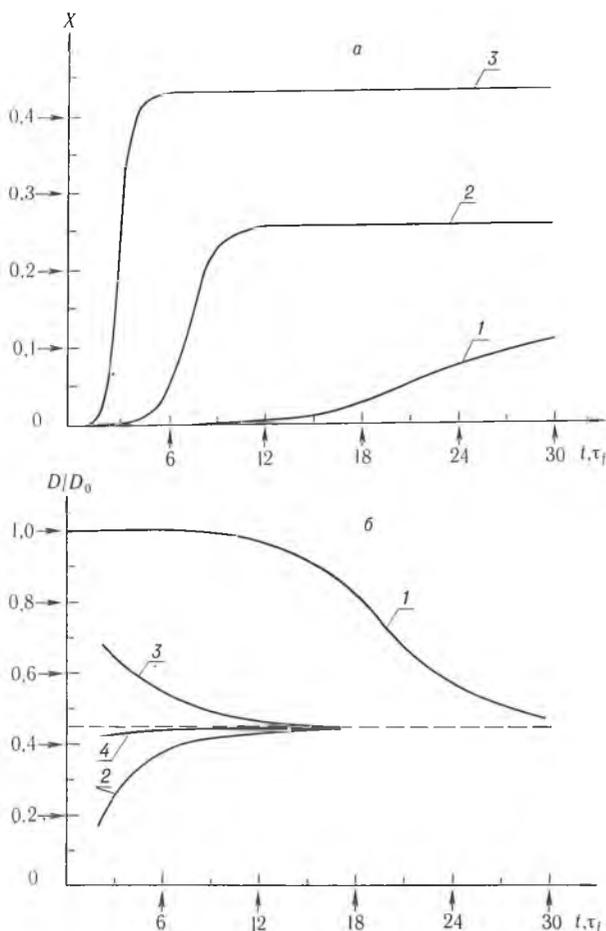


Рис. 3. Зависимости доли молекул в возбужденном состоянии  $X$  (а) и оптической плотности  $D/D_0$  (б) в максимуме полосы поглощения однородного контура после ступенчатого включения возбуждающего света;  $D_0$  — оптическая плотность при  $X = 0$ .  $C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\nu_0 - \nu_b = 2 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность возбуждения (а)  $I = 3 \cdot 10^{-6}$  (1),  $5 \cdot 10^{-6}$  (2),  $10^{-5}$  вт/мкм<sup>2</sup>. В момент времени  $t = 2$  в возбужденное состояние переведена доля молекул (б)  $X = 0$  (1), 0,30 (2), 0,05 (3), 0,12 (4)

в возбужденное состояние переходит малая доля молекул активатора. Однако после перехода в возбужденное состояние молекула своим электрическим полем (в возбужденном состоянии ее дипольный момент отличен от нуля) воздействует на молекулы окружения и их спектр поглощения сдвигается на некоторую величину  $\Delta\nu$ . В результате этого сдвига сечение поглощения некоторых из них может возрасти и существенно повысится вероятность поглощения этими молекулами. Как только новые молекулы перейдут в возбужденное состояние, в результате фотоиндуциро-

ванного Штарк-эффекта они воздействуют на свое окружение и, таким образом, процесс возбуждения будет развиваться в ансамбле молекул лавинообразно с некоторой скоростью, зависящей от интенсивности возбуждения. В результате через некоторое время весь ансамбль молекул будет охвачен процессом фотоиндуцированного самовоздействия и система может находиться в таком устойчивом состоянии сколь угодно долго до выключения возбуждающего излучения. Наличие в данном молекулярном ансамбле «времени ожидания», в течение которого развивается лавинообразный процесс, позволяет использовать рассмотренные ансамбли молекул в качестве динамических запоминающих устройств. На рис. 3, б приведены зависимости оптической плотности на максимуме полосы поглощения однородного контура от времени после ступенчатого включения возбуждающего света (кривая 1). Как видно из рисунка, «время ожидания» составляет порядка  $12\tau_f$ . Если в течение этого времени на систему воздействовать коротким импульсом света с частотой, соответствующей максимуму поглощения однородного контура, то в результате фотоиндуцированного Штарк-эффекта резко возрастет поглощение излучения на отстроенной частоте (условно «питающего» излучения), что приведет к более раннему по времени выходу оптической плотности на стационарный уровень (см. кривые 2, 3). Если энергия управляющего излучения создает заселенность возбужденного состояния, соответствующую стационарному уровню, то переход в стационарное состояние происходит практически ступенчато, без растянутого во времени переходного режима (кривая 4). В этом случае роль «питающего» излучения заключается в поддержании баланса между возбуждением и стационарным распадом возбужденных состояний; при этом нахождение некоторой доли молекул в возбужденном состоянии поддерживает стационарный уровень поглощения на отстроенной частоте (более высокий, чем в невозбужденной системе). Для «стирания информации» достаточно выключить световой поток на время, равное нескольким  $\tau_f$ , и система готова к восприятию следующего управляющего сигнала.

В рамках анализируемого подхода в качестве «рабочего» параметра, управляемого световым воздействием, может использоваться не только изменение полосы поглощения, но и интенсивность флуоресценции. Можно также предложить варианты реализации, в которых осуществляется воздействие со стороны молекул индуктора не только на узкую полосу поглощения, но и на узкую выжженную щель в уширенной неоднородно полосе, а также на узкополосную флуоресценцию при селективном лазерном возбуждении.

### Список литературы

1. Speiser S., Orenstein M. // Appl. Optics. 1988. V. 27. № 14. P. 2944.
2. Персонов Р. И. // Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах. М., 1987.

Поступила в редакцию 14.01.92.

УДК 669.018.5:669.24

Г. В. МАКУТИН, С. В. СУХВАЛО, В. В. ВЛАСОВ,  
Л. И. КОПЮШКО, Д. Л. ХОХОЛКОВ

### ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Рассмотрены особенности температурных изменений электрических свойств пермаллоевых и перминварных сплавов 300÷1000 К. Обнаружены особенности поведения  $\rho = f(T)$  в критических областях температур. На основании рентгенографических, магнитных и термографических исследований при  $T < T_c$  показано, что эти особенности объясняются температурными превращениями, имеющими признаки фазовых переходов первого рода. Природа таких переходов связывается с перестройкой спиновой системы сплавов.

Для выяснения природы магнетизма сплавов, в том числе высоконикелевых, важное значение имеет понимание закономерностей температурного