

Таким образом, экспериментальные результаты показывают эффективность совместного применения методов ЭПР и спиновых ловушек к исследованию природы радикалов в фотохимических реакциях с участием порфиринов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений.— Минск, 1976, с. 312.
2. Фрейдлина Н. М., Кандор И. И., Гасанов Р. Г.— Успехи химии, 1978, т. 47, с. 508.
3. Teraoka S., Kumura K.— J. Chem. Soc. Perkin Tr., 1973, p. 1252.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Тупс Э. Органические растворители.— М., 1958.
5. Raman R., Tollin G.— Photochem. and Photob, 1971, v. 13, p. 135.

Поступила в редакцию
14.09.79.

Кафедра строения вещества

УДК 535:530.182

Е. С. ВОРОПАЙ, А. М. САРЖЕВСКИЙ, П. А. ТОРПАЧЕВ

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЕЧЕНИЙ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ВНУТРИРЕЗОНАТОРНЫМ МЕТОДОМ

Измерение слабого нелинейного поглощения, в частности, двухфотонного (ДФП), представляет достаточно сложную задачу. Это обусловлено в первую очередь малой величиной сечения поглощения, вследствие чего даже при плотностях потока фотонов 10^{26} — 10^{27} фотонов/с⁻¹·см⁻² коэффициент ДФП на четыре — пять порядков меньше коэффициентов однофотонного поглощения (ОФП) [1]. При изучении ДФП возникает проблема измерения малого изменения мощного светового потока. Задача усложняется еще и тем, что получить достаточно высокие плотности мощности возбуждения можно лишь с оптическими квантовыми генераторами световых импульсов длительностью десятки наносекунд.

Для регистрации ДФП разработан ряд способов и устройств [2—7], включая достаточно чувствительные внутрирезонаторные с активной средой и калориметрические устройства. С целью увеличения числа проходов образца при импульсном возбуждении нередко используют многоходовые кюветы или помещают кюветы с исследуемым веществом в пассивный (без активной среды) резонатор [8, 9].

Метод с применением пассивного резонатора, описанный в [9], наряду с простотой реализации позволяет повысить примерно на два порядка точность измерений малого (несколько процентов и менее) линейного поглощения фотонов светового импульса длительностью десятки наносекунд.

Кратко остановимся на сути этого метода с целью выяснения возможностей его применения для измерений нелинейного поглощения.

В оптический резонатор высокой добротности, образованный двумя зеркалами, помещают исследуемый объект. Через одно из зеркал резонатора в него вводят световой импульс длительностью $\tau < 2L/c$, где L — длина резонатора; c — скорость света. За другим зеркалом резонатора регистрируют затухающую последовательность импульсов с периодом $T_n = 2L/c$. Скорость затухания описывается выражением

$$A_n/A_0 = R_1^n R_2^n T^{2n} T_0^{2n}, \quad (1)$$

где A_0 и A_n — соответственно амплитуды первого и n -го вышедших из резонатора импульсов; n — их число; R_1 и R_2 — коэффициенты отражений первого и второго зеркал соответственно; T — искомое пропускание исследуемого образца; T_0 — пропускание кюветы с растворителем. Отсюда следует, что

$$T = \frac{1}{\sqrt{R_1 R_2} \cdot T_0} \left(\frac{A_n}{A_0} \right)^{1/2n}. \quad (2)$$

Определив в предварительном измерении R_1 , R_2 и T_0 , на основании измерений A_0 , A_n и n по (2), можно найти T , а следовательно, и сечение линейного поглощения $\sigma^{(1)}$, которое определяется по формуле

$$\sigma^{(1)} = \frac{-1}{lN_0} \left[\frac{1}{2n} \ln \frac{A_n}{A_0} - \ln T_0 \sqrt{R_1 R_2} \right], \quad (3)$$

где N_0 — плотность центров поглощения.

Найдем теперь выражение для сечения ДФП. Как показано авторами [10], в случае линейных потерь и ДФП уравнение для ослабления плотности потока фотонов падающего излучения можно записать в виде

$$dF = -\sigma^{(2)} N_0 F^2 dz - k_1 F dz, \quad (4)$$

где F — плотность потока фотонов; $\sigma^{(2)}$ — сечение ДФП; N_0 — плотность центров поглощения; z — координата вдоль направления распространения луча; k_1 — коэффициент линейных потерь на единицу длины кюветы. Из (4) получаем

$$\sigma^{(2)} = \frac{k_1}{F_0 N_0} \cdot \frac{\frac{A_0}{A_l} e^{-lk_1} - 1}{(1 - e^{-lk_1})}, \quad (5)$$

где A_l — величина, пропорциональная плотности потока фотонов перед выходной стенкой кюветы; A_0 — соответствующая величина после входной стенки; F_0 — плотность потока фотонов после входной стенки; l — длина кюветы.

Как видно из (5), в силу зависимости сечения ДФП от интенсивности возбуждения, нельзя применить описанный метод определения поглощения по результатам измерений функции затухания энергии в резонаторе в двух точках, с фиксацией интервала изменения аргумента между этими измерениями. Это обусловлено тем, что скорость затухания изменяется от импульса к импульсу, поэтому необходимо измерять амплитуды всех вышедших из резонатора импульсов, рассчитывать поглощение на основании измерения амплитуд соседних импульсов и проводить статистическое усреднение полученных значений поглощения. В этом случае наряду со значительным усложнением системы регистрации и расчета точность повышается в $\sqrt{n-1}$ раз, и величина поглощения увеличивается в два раза вследствие двойного прохода образца. В методе же, предложенном в [9], точность выше в $(n-1)$ раз по сравнению с одноходовым методом, а число проходов образца также двойное.

С целью сохранения при определении ДФП точности метода нахождения линейных потерь с применением пассивного резонатора, предложенного в работе [9], регистрацию первого и n -го импульсов можно представить как измерение входного и выходного значений плотности потока фотонов перед и после образца длиной $(2n-1)l$, в котором через l см имеют место локальные линейные потери на пропускание зеркала и двойной проход стенки кюветы с исследуемым веществом.

Покажем вначале, что при малом ДФП даже в случае одноходового метода необходим раздельный учет потерь на поверхностях образца и внутри его. Если на входе в кювету измерительный прибор регистрирует величину A_1 , пропорциональную плотности потока фотонов излучения, плотность потока фотонов после прохождения входной стенки равна $A_0 = A_1(1-r)$, где r — коэффициент потерь на стенке (отражение, поглощение и т. д.). Очевидно, что эта величина и будет соответствовать интенсивности светового потока на входе в исследуемое вещество. Аналогично, если на выходе измеряется A_2 , действительная плотность потока фотонов после прохождения исследуемого образца равна $A_l = A_2/(1-r)$ (предполагается, что потери на обеих стенках одинаковы). Тогда вместо (5) получим

$$k_2^D = \frac{(1-r)^2 \frac{A_1}{A_2} e^{-lk_1} - 1}{1 - e^{-lk_1}} k_1, \quad (6)$$

где $k_2^D = \sigma^{(2)} N_0 F_0$ — действительный коэффициент ДФП на единицу длины образца.

Если не проводить отдельного учета потерь на поверхности и внутри образца, а ввести некоторый эффективный коэффициент линейных потерь в виде

$$k_1^{\text{эф}} = \frac{1 - (1-r)^2 (1 - k_1 l)}{l}, \quad (7)$$

то в этом случае коэффициент ДФП на единицу длины рассчитывается из выражения

$$k_2^D = \frac{\frac{A_1}{A_2} e^{-lk_1^{\text{эф}}} - 1}{1 - e^{-lk_1^{\text{эф}}}} k_1^{\text{эф}}. \quad (8)$$

Рассчитаем на конкретном примере для одноходового метода возможность нахождения коэффициента ДФП по (8), а не по (6). Запишем поправочный множитель N в виде

$$N = \frac{k_2^D}{k_2^D}. \quad (9)$$

Задавая ряд последовательных значений k_2^D , определяем по (6) $\frac{A_1}{A_2} = \frac{1}{T_{\text{общ}}}$. Затем по известному $T_{\text{общ}}$ на основании (8) находим k_2^D и, наконец, по (9) рассчитываем N .

На рис. 1 изображена зависимость N от величины задаваемого, т. е. действительного ДФП на единицу длины ($k_1 = 0,001 \text{ см}^{-1}$, $l = 10 \text{ см}$, $r =$

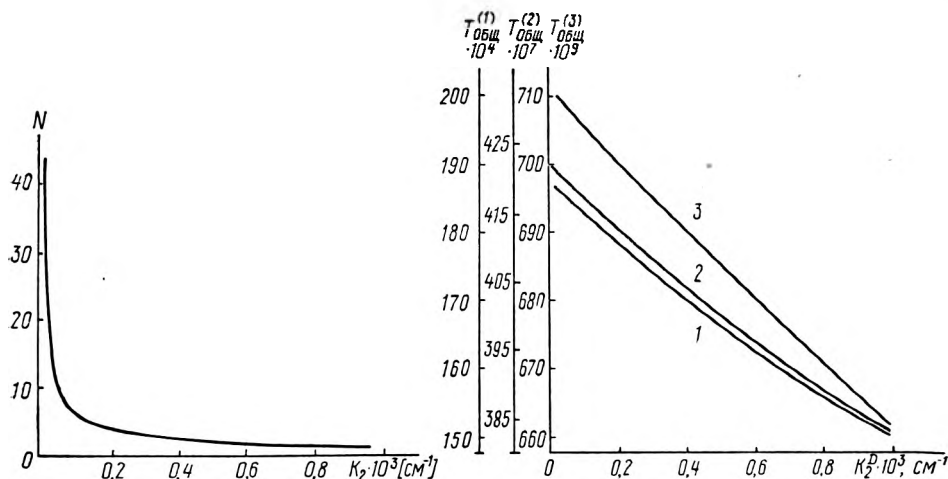


Рис. 1. Зависимость поправочного коэффициента N от величины измеренного двухфотонного поглощения на единицу длины (линейные потери на единицу длины образца $0,001 \text{ см}^{-1}$, длина образца 10 см , коэффициент потерь на поверхности образца $0,04$)

Рис. 2. Зависимость общего пропускания резонатора с исследуемым объектом от величины нелинейного поглощения в этом объекте (число вышедших из резонатора импульсов 50 , коэффициент отражения обоих зеркал $0,99$, длина образца 10 см):

$1 - r = 0,01$; $k_1 = 0,001$; $N_{\min} = 15$; $N_{\max} = 575$; $2 - r = 0,04$; $k_1 = 0,001$; $N_{\min} = 30$; $N_{\max} = 2677$; $3 - r = 0,04$; $k_1 = 0,005$; $N_{\min} = 24$; $N_{\max} = 6542$

$=0,04$). Из графика видно, что даже при общей величине ДФП в кювете 1%, являющейся сравнительно большой для этого нелинейного эффекта, действительное значение k_2 может отличаться от рассчитанного по (8) более чем на 40%. С уменьшением ДФП это различие быстро растет.

Таким образом, при исследованиях ДФП даже обычным одноходовым методом необходим раздельный учет линейных потерь на поверхности образца (стенках кюветы) и внутри него.

В случае внутрирезонаторного метода без активной среды вместо (8) имеем

$$k_2^D = \frac{\frac{1}{T_{\text{общ}}} e^{-(2n-1)lk_1^{\Phi}} - 1}{1 - e^{-(2n-1)lk_1^{\Phi}}} k_1^{\Phi}, \quad (10)$$

где $T_{\text{общ}}$ — общее пропускание системы из $(2n-1)$ кювет,

$$k_1^{\Phi} = \frac{1 - (1-r)^2(1-k_1l)R}{l}. \quad (11)$$

Предполагается, что $R_1=R_2=R$.

Действительное пропускание системы таких кювет можно представить как

$$T_{\text{общ}} = T_1 \cdot T_2 \dots T_m \dots T_{2n-1}, \quad (12)$$

где индекс соответствует номеру кюветы;

$$T_m = T_0(1 - k_{21}^D \cdot l T_1 T_2 \dots T_{m-1}); \quad (13)$$

T_0 — пропускание, обусловленное линейными потерями. Оно одинаково для всех кювет и записывается в виде

$$T_0 = (1-r)^2(1-k_1l)R. \quad (14)$$

Поскольку $T_1 = T_0 - k_{21}^D \cdot l T_0$, то $2 \leq m \leq 2n-1$; k_{21}^D — действительный коэффициент ДФП в первой кювете. Так как он пропорционален интенсивности возбуждения, то для m -той кюветы величина ДФП, равная $k_{2m}^D \cdot l$, по сравнению с первой кюветой уменьшится во столько раз, во сколько уменьшилась интенсивность возбуждения на входе в m -тую кювету по сравнению с первой кюветой. Пропускание кювет неодинаковы, так как неодинаковы ДФП в них.

Рассчитать $T_{\text{общ}}$ как функцию k_{21}^D по (12)–(14) для конкретных k_1 , l , r , R и n наиболее просто с помощью ЭВМ. Программа счета проста, а время счета минимальное. На основании такого расчета строится график зависимости $T_{\text{общ}}$ от k_{21}^D , который является градуировочным и определяется неизменными параметрами установки. Тогда при измерениях ДФП необходимо измерить $A_0/A_{2n-1} = 1/T_{\text{общ}}$ и по графику найти k_{21}^D , а затем $\sigma^{(2)} = k_{21}^D/F_0 N_0$.

Такой расчет проведен нами на ЭВМ ЕС-1022 для трех различных наборов значений k_1 и r (рис. 2). Общее ДФП во всей кювете изменялось от 1 до 0,01%, что является типичным. Поправочный множитель N , определяемый в соответствии с (9), рассчитывался только для двух значений k_1 (10^{-3} и 10^{-5} см $^{-1}$). Во всех трех случаях $R=0,99$, $l=10$ см, $n=50$.

Из сравнения кривых 1–3 видно, что N увеличивается с увеличением линейных потерь как внутри образца, так и на поверхности, а также с одновременным увеличением обоих этих типов линейных потерь. Наибольшее отличие от линейной зависимости общего пропускания от величины нелинейных потерь имеет место в случае кривой 1, когда эти потери сравнимы по величине с общими линейными потерями.

Как отмечалось, построение градуировочного графика на основании (12)–(14) проводилось нами для некоторого определенного числа проходов образца, которое являлось неизменным. Это требует, чтобы при определении потерь сравнивались амплитуды импульсов, номера кото-

рых не меняются (стробоскопический способ). Однако возможен и другой вариант измерений, когда фиксируются не число импульсов, а отношение амплитуд A_0/A_{2n-1} , или же при постоянстве вводимой в резонатор энергии — A_{2n-1} (компаративный способ). В этом случае $T_{\text{общ}}$ в (12) постоянно, а с изменением потерь изменяется число множителей в (12). Вследствие этого построение градуировочного графика заключается в наборе такого числа T_m при заданном k_{21}^D , пока $T_{\text{общ}}$ не станет наиболее близко по величине к заданному значению. Здесь следует иметь в виду, что поскольку m целое, точное равенство может не соблюдаться.

В заключение отметим, что точность определения оптической плотности методом пассивного резонатора может составлять 10^{-4} . Следовательно, при длине образца 10 см минимальный регистрируемый коэффициент ДФП имеет величину 10^{-5} см^{-1} .

Проведенное рассмотрение показывает, что при исследованиях ДФП величиной 1% и менее, необходим раздельный учет линейных потерь в объеме и на поверхности образца.

В случае многоходового внутрирезонаторного метода без активной среды необходим расчет градуировочного графика для конкретных параметров установки, на основании которого по измеренным амплитудам первого и последнего вышедших из резонатора импульсов можно найти сечение ДФП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бредихин В. И., Галанин М. Д., Генкин В. И.—УФН, 1973, т. 110, с. 3.
2. Бредихин В. И.—ПТЭ, 1975, № 5, с. 187.
3. Воропай Е. С., Саржевский А. М., Севченко А. Н., Торпачев П. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1, мат., физ., мех., 1979, № 1, с. 21.
4. Батище С. А., Мостовников В. А., Рубинов А. Н.—Квант. электр., 1976, т. 3, № 11, с. 2516.
5. Бонч-Бруевич А. М., Разумова Т. К., Старобогатов И. О.—Опт. и спектр., 1974, т. 36, с. 692.
6. Kleinsteuber W., Rühle K.—Exp. Tech. d. Phys., 1977, v. 25, № 4, p. 335.
7. Воропай Е. С., Саржевский А. М., Севченко А. Н., Торпачев П. А.—Рукопись деп. в ВИНТИ. № 316-78. Деп. от 26.01.78.
8. Teets R., Hänsch J. E., Hänsch T. W.—Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 760.
9. Корниенко Л. С., Скуйбин Б. Г.—Опт. и спектр., 1976, т. 40, № 3, с. 571.
10. Басов И. Г., Грасюк А. З., Зубарев И. Г. и др.—ЖЭТФ, 1966, т. 23, с. 366.

Поступила в редакцию
15.09.79.

Кафедра общей физики,
НИИ ПФП

УДК 535.44; 868.4

А. П. ХАПАЛЮК

ПОЛНОЕ РЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В ЦИЛИНДРЕ

В последнее время достаточно хорошо и подробно изучен лазерный эффект, или резонансное излучение электромагнитных волн, когда помещенная в резонатор активная (усиливающая) среда вступает в полное резонансное взаимодействие с электромагнитным полем в виде собственных типов колебаний (мод) резонатора. В предлагаемой работе изучается иное явление полного резонансного взаимодействия электромагнитного поля в виде мод резонатора с обычным поглощающим веществом. Сущность его сводится к следующему. Обычное поглощающее вещество, помещенное в резонатор, в определенных условиях (полное резонансное поглощение) вступает во взаимодействие с собственными электромагнитными модами резонатора. При этом энергия волн переходит в энергию вещества. Так как оба процесса (резонансное излучение