

Р. КААРЛИ, А. РЕБАНЕ

## АНОМАЛЬНОЕ УСИЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ $S_2$ -ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРИ ДВУХСТУПЕНЧАТОМ ВОЗБУЖДЕНИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПИКОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

R. KAARLI, A. REBANE. MÕNINGATE POLÜMETUONVARVAINETE  $S_2$ -FLUORESTSENTSI INTENSIIVSUSE ANOMAALNE VOIMENDUMINE KAHEASTMELISEL ERGASTAMISEL PIKOSEKUNDILISTE LASERIIMPULSSIDEGA

R. KAARLI, A. REBANE. ANOMALOUS GAIN OF  $S_2$ -FLUORESCENCE INTENSITY AFTER TWO-STEP EXCITATION OF SOME POLYMETHYN DYES BY PICOSECOND LASER PULSES

(Представил К. К. Ребане)

В ходе исследования процессов релаксации методом двухступенчатого возбуждения флуоресценции (ДСВФ)\* [1,2] некоторых полиметиновых красителей в твердых матрицах при низкой температуре ( $\leq 77$  К) обнаружено anomальное поведение сигнала  $S_2$ -свечения. Основной эффект заключается в том, что при попадании пятна возбуждения в определенные избранные точки (размерами до 100 мкм) образца, когда отставание второго пикосекундного импульса от первого не выходит за пределы их взаимной когерентности, имеет место значительное (до 100 раз) усиление  $S_2$ -свечения.

**Экспериментальные результаты.** В низкотемпературных условиях у полиметиновых красителей при умеренной концентрации ( $10^{-4}$ — $10^{-3}$  моль/л) время энергетической релаксации значительно увеличивается, а ширина спектральных линий становится обусловленной неоднородным распределением молекул в матрице. Из-за спектральной узости импульсов возбуждения это приводит к выжиганию глубокого насыщенного провала [3] в неоднородно уширенном спектре поглощения (точнее, в функции неоднородного распределения [4]) и, соответственно, к ослаблению и исчезновению сигнала  $S_2$ -флуоресценции в ходе возбуждения [1]. При гелиевой температуре это происходит за долю секунды.

В объектах с повышенной концентрацией красителя наряду с областями, где ДСВФ происходит обычным образом [1], имеются особые точки, при фокусировке импульсов в которые наблюдаются резкое усиление (до двух порядков величины)  $S_2$ -флуоресценции и anomальная зависимость ее от интенсивности (наличие порога возникновения усиления). Это имеет место в области когерентного пика (КП) автокорреляционной функции (АКФ) импульсов (рис. 1). Соотношение между составными частями под огибающей ДСВФ — КП, крыльями (протяженность которых соответствует времени энергетической релаксации  $T_1$ ) и фоном (соответствующим возбуждению  $S_2$ -свечения от каждого импульса в отдельности) — значительно нарушается. Вместо

\* Подробности о схеме эксперимента и методике ДСВФ см. в [1].

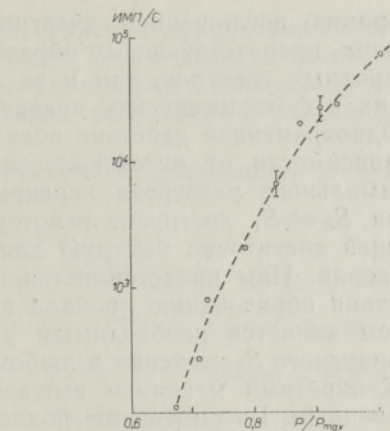
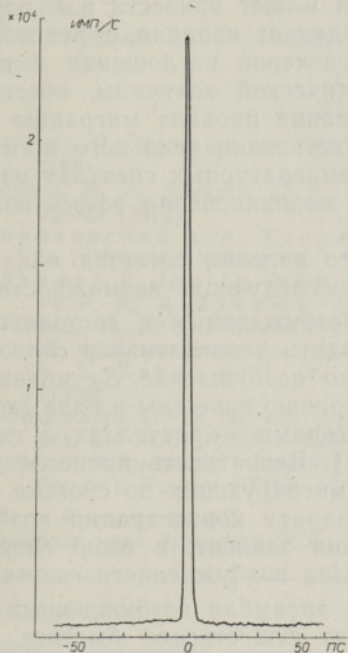


Рис. 2. Резкая (пороговая) зависимость интенсивности  $S_2$ -свечения от относительной мощности возбуждения.  $P_{\max} \approx 15$  мВт (соотв. пиковая интенсивность  $0,6$  МВт  $\cdot$  см $^{-2}$ ).

Рис. 1. Аномальная зависимость интенсивности  $S_2$ -флуоресценции от интервала между последующими пикосекундными импульсами при фокусировке лазерного луча в особые точки замороженного раствора криптоцианина в смеси спирта (10%) и пентана (90%) при 60 К.

соотношения 1:1:1, вытекающего из расчета корреляции возбуждающих импульсов с учетом отклика исследуемой системы, наблюдаются очень интенсивный пик при задержках  $\tau < \tau_{\text{когер}}$  и относительно слабые крылья, а фон полностью исчезает (рис. 1). В некоторых экспериментах крылья вели себя нестабильно и становились ненаблюдаемыми. Зависимость сигнала в области КП от интенсивности очень резкая: при увеличении интенсивности накачивающих импульсов в 2 раза интенсивность  $S_2$ -свечения возрастала в 100 раз и прослеживался четкий порог (рис. 2). Однако ширина аномального КП в сравнении с шириной КП АКФ не изменялась. Когда наблюдался КП повышенной интенсивности, признаков выжигания провала в спектре не было видно.

**Обсуждение и предварительная интерпретация результатов.** Усиление интенсивности в особых точках образца естественно связать с повышенной концентрацией молекул красителя в этих точках. Это создает благоприятные условия для более эффективного возбуждения уровня  $S_2$  и тем самым усиления  $S_2$ -свечения. Наличие четкого порога возбуждения указывает на нелинейную природу явления.

Повышенная концентрация молекул красителя противодействует выжиганию провала и намного улучшает тем самым эффективность поглощения возбуждающего излучения. Наряду с тривиальным увеличением числа поглотителей сильное влияние может оказывать и миграция возбужденного состояния  $S_1$ , если она опережает во времени выжигание в статических условиях. Нельзя также исключать возможность того, что обусловленная большой плотностью поглотителей кон-

центрация поглощенной энергии приводит к локальному разогреву образца, препятствующему образованию провала как за счет уширения однородных спектров, так и за счет убыстрения обратных фотофизических и фотохимических превращений восстановления.

Одновременное действие обеих причин может привести и к порогу в зависимости от интенсивности возбуждения: начиная с некоторого минимального разогрева перекрывание спектров поглощения и излучения  $S_0 \rightleftharpoons S_1$  достигает некоторой критической величины, обеспечивающей достаточно быструю для залечивания провала миграцию возбуждения. Нам представляется, что существование сильного противодействия образованию провала в низкотемпературных спектрах наших систем является необходимым условием возникновения эффективного резонансного  $S_2$ -свечения в любом случае.

Конкретный механизм вышеописанного явления остается пока неуточненным. Рассмотрению подлежат нижеследующие возможности.

1. В условиях высокой концентрации возбужденных в состояние  $S_1$  молекул в ходе миграции может происходить кооперативное сложение двух возбужденных состояний  $S_1$  в одно возбуждение  $S_2$  молекулы (процесс  $S_1 + S_1 = S_2$ ). Такие процессы хорошо известны в ряде систем редкоземельных ионов, служащих активаторами в кристаллах, а также в других люминесцирующих системах [5]. Вероятность процесса пропорциональна вероятности встречи двух мигрирующих по системе возбуждений  $S_1$ , т. е. пропорциональна квадрату концентрации возбужденных до  $S_1$  молекул. Эта концентрация зависит, в свою очередь, от мощности возбуждения и времени жизни возбужденного состояния.

2. Кооперативное когерентное излучение ансамбля возбужденных молекул (излучение Дике). Оно происходит существенно быстрее, чем суммарное излучение отдельных молекул [6]: частота высвечивания пропорциональна концентрации возбужденных молекул. Для возникновения такого излучения требуется концентрация возбужденных молекул выше  $10^{12} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует наличию более одной возбужденной молекулы в области с размерами длины волны. Эта концентрация может быть вполне достигнута в малых объемах около особых точек. Усиление усредненного по времени излучения  $S_2$  происходит тогда, когда имеются конкурирующие процессы девозбуждения  $S_2$  (напр., безызлучательные переходы  $S_2 \rightarrow S_1$  и  $S_2 \rightarrow S_0$ , а также излучение  $S_2 \rightarrow S_1$ , поглощение  $S_2 \rightarrow S_3$ ), которые будут подавлены ростом вероятности излучения  $S_2 \rightarrow S_0$ . Наличие конкурирующих процессов на любых этапах процесса возбуждения излучения  $S_2$  может также создать порог в зависимости от интенсивности возбуждения.

3. Особенность процессов резонансного вторичного свечения типа  $\Omega_1 + \Omega_1 \rightarrow \Omega_2$ . Здесь одновременно возникает несколько резонансных эффектов. Их возможное совместное влияние, насколько нам известно, не рассматривалось. В наших экспериментах частота  $\Omega$  оба раза, т. е. как в первом, так и во втором импульсе, была в резонансе с переходами  $S_0 \rightarrow S_1$  и  $S_1 \rightarrow S_2$  в молекуле. Кроме того, эффект усиления возникает в условиях когерентности, т. е. в условиях резонанса возбуждающих импульсов между собой. Когерентное кооперативное действие может усилить поглощение  $S_0 \rightarrow S_1$  и, особенно,  $S_1 \rightarrow S_2$ .

4. Особенности процессов почти резонансного вторичного свечения. Мы имеем в виду возможность, что провал все же образуется, а интенсивное  $S_2$ -свечение возникает от эффективного влияния большого числа молекул, острые и интенсивные линии поглощения которых немного выведены из точного резонанса. Они поглощают с очень малой вероятностью, их уровни  $S_1$  участвуют как виртуально возбужденные. Про-

цесс возбуждения  $S_2$  правильнее считать прямым двухфотонным поглощением. Однако трудно представить, чтобы интенсивность такого процесса, также как и других не совсем резонансных процессов, могла превышать интенсивность цепочки истинно резонансных разрешенных переходов.

Мы глубоко признательны К. К. Ребане за обсуждение и ценные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kaarli, R., Rebane, A., ENSV TA Toimet., Füüs. Matem., **30**, № 3, 287—289 (1981).
2. Irpen, E. P., Shank, C. V., Woerner, R. L., Chem. Phys. Lett., **46**, № 1, 20—23 (1977).
3. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А., Письмо в ЖЭТФ, **20**, № 7, 474—479 (1974).
4. Авармаа Р., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **23**, № 3, 238—247 (1974); Ребане К. К., Авармаа Р. А., Гороховский А. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., **39**, № 9, 1793—1800 (1974); Тамм Т. С., Кикас Я. В., Сирк А. Э., Ж. прикладной спектроскопии, **24**, вып. 2, 315—321 (1976); Гороховский А. А., Кикас Я. В., Ж. прикладной спектроскопии, **28**, вып. 5, 823—837 (1978).
5. Феофилов П. П., В кн.: Физика примесных центров в кристаллах, Таллин, изд. АН ЭССР, 1972, с. 539—563.
6. Теория кооперативных когерентных эффектов в излучении (под ред. Е. Д. Трифонова), Л., изд. ЛГПИ, 1980.

*Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
22/VI 1981

УДК 517.98 : 519.6

**О выборе координатной системы в методе Ритца и в методе Галеркина для эволюционных уравнений.** Оя П. — Изв. АН ЭстССР, Физика \* Математика, 1981, т. 30, № 3, с. 185—190 (рез. эст., франц.)

Показано, что для любого неограниченного самосопряженного положительно определенного оператора  $A$  существует такая координатная система, что невязка в методе Ритца для решения уравнения  $Au = f$  сходится при любой правой части  $f$ . Такой результат был ранее известен в случае, когда  $A^{-1}$  вполне непрерывен. Такое аппроксимационное свойство координатной системы полезно также при установлении существования решения некоторых нестационарных задач и позволяет доказать сходимость метода Галеркина в сильных нормах. Библ. 11 назв.

УДК 518.12; 519.6

**О решении уравнения переноса в неоднородной среде методом дискретных ординат.** Маршак А. — Изв. АН ЭстССР, Физика \* Математика, 1981, т. 30, № 3, с. 191—201 (рез. эст., англ.)

Приводится алгоритм решения уравнения переноса методом дискретных ординат при кусочно-гладких коэффициентах (сечениях) ослабления, поглощения и рассеяния. На основе интегрального уравнения Пайерлса исследуется скорость сходимости приближенного решения к точному в случае применения различных квадратурных формул, аппроксимирующих ядро интегрального уравнения. Приводятся равномерные (в смысле пространства  $L^\infty$ ) оценки. Библ. 10 назв.

УДК 534.2

**О резонансах поверхностных волн при рассеянии акустических волновых пакетов упругими цилиндрами.** Векслер Н. — Изв. АН ЭстССР, Физика \* Математика, 1981, т. 30, № 3, с. 202—208 (рез. эст., англ.)

Выполнен анализ временной зависимости акустического давления, рассеянного сплошным упругим цилиндром в идеальную сжимаемую жидкость при малых и больших длительностях падающих волновых пакетов и различных значениях частоты. Выделены основные структурные компоненты рассеянного поля, дано их аналитическое описание и числовые характеристики. Во временной области показан резонансный характер взаимодействия перенесенных волновых пакетов, порожденных упругой поверхностной волной типа Рэлея, в случае, когда на длине окружности цилиндра размещается целое число длин упругой поверхностной волны. Числовые результаты приводятся для случая размещения в воде стального цилиндра. Рис. 2. Библ. 6 назв.