

## Спецкурс

# Механизмы трансформации энергии света в фотосинтетических процессах

Профессор

Пащенко Владимир Захарович

### Рекомендуемая литература

1. С.А. Ахманов, С.Ю. Никитин. Физическая оптика. Изд-во МГУ, Наука, Москва, 2004.
2. Ю.А. Владимиров, А.Я. Потапенко. Физико-химические основы фотобиологических процессов. М. Дрофа, 2006.
3. Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. Люминесценция и ее измерения. М. Изд-во МГУ, 1989.
4. Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. Оптические методы исследования молекулярных систем. М. Изд-во МГУ, 1994.
5. В.М. Агранович, М.Д. Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М. Наука, 1978.

## Поглощение света

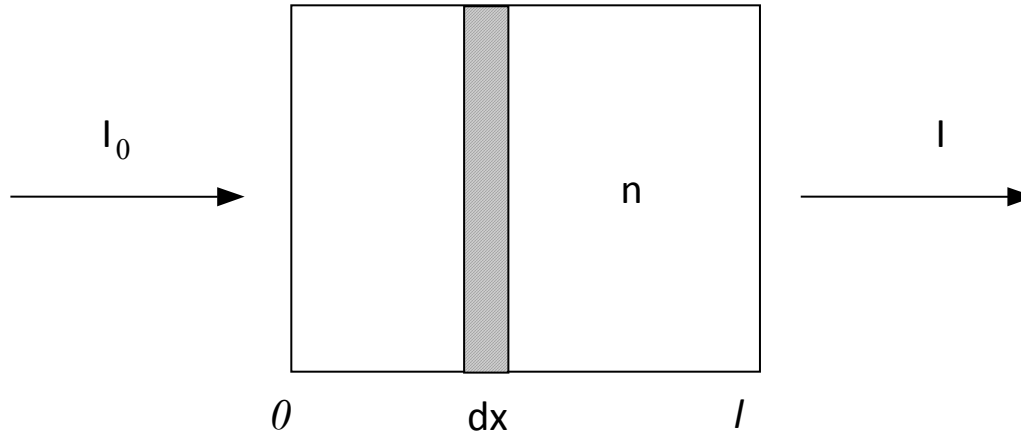


Рис. 1. Распространение света в веществе.

Закон Бугера-Ламберта-Бера в дифференциальной форме для интенсивности света, прошедшего через

слой вещества толщиной  $dx$ , имеет вид:

$$dI = -\alpha I dx \quad (1)$$

$\alpha$  - показатель поглощения – величина, обратная расстоянию, на котором интенсивность параллельного

потока света ослабляется за счет поглощения и рассеяния света в среде:

в 10 раз (десятичный показатель поглощения)

в  $e \approx 2.718...$  раз (натуральный показатель поглощения).

После интегрирования (1) получим:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l -\alpha dx$$

$$\ln I - \ln I_0 = -\alpha l;$$

$$\frac{I}{I_0} = T \quad I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (2)$$

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{I_n}{I_0}$$

- коэффициент пропускания, коэффициент поглощения  $1 - T =$

Уравнение (2) представляет закон Бугера-Ламберта-Бера для интенсивности прошедшего через образец света.

Показатель поглощения  $\alpha = \sigma n$ , где  $\sigma$  - сечение поглощения отдельной молекулы,  $n$  - концентрация молекул ( $\text{см}^{-3}$ ).

Сечение поглощения – величина, характеризующая вероятность перехода системы из двух взаимодействующих (сталкивающихся) частиц (фотон-молекула) из начального состояния в конечное.

Размерность  $\sigma$  [ $\text{см}^2$ ]. Смысл этого параметра:  $\sigma$  – это площадь, попав на которую, квант света поглотится с вероятностью 100%.

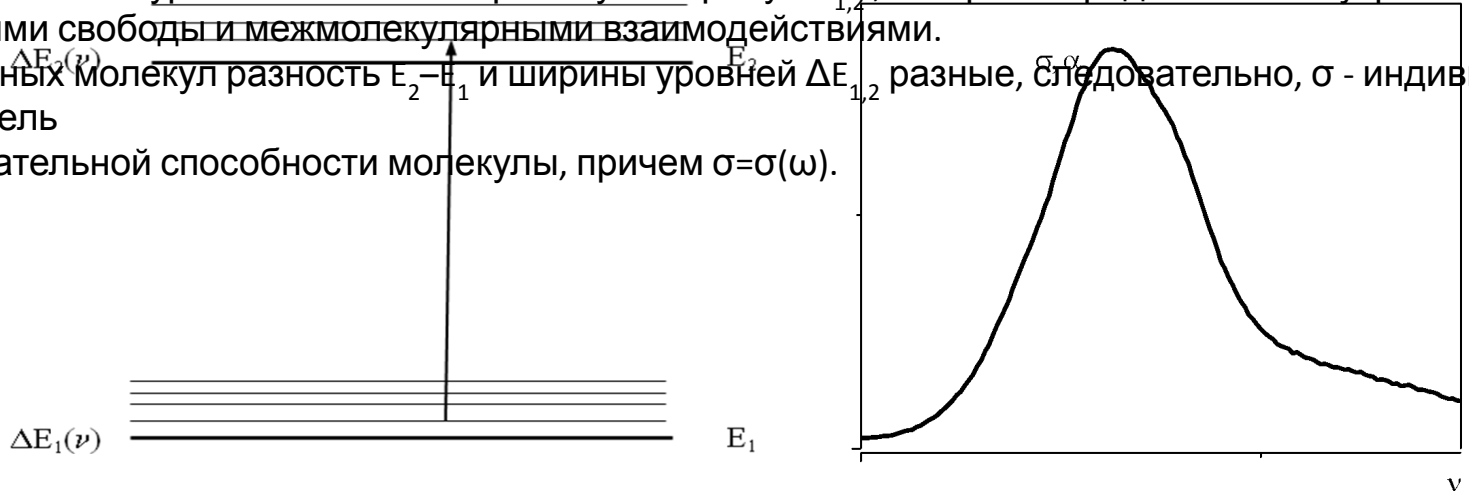
$$\sigma = \pi R_0^2$$

$R_0$  – радиус этой воображаемой площади, обычно  $R_0 \sim 10^{-8}$  см.

Рассмотрим двухуровневую систему  $E_1 - E_2$ . Согласно правилам отбора, поглощаться в такой системе будут только те кванты света, энергия которых равна разности энергии  $E_2 - E_1$ .

Энергетические уровни имеют спектральную ширину  $\Delta E_{1,2}$ , которые определяются внутримолекулярными степенями свободы и межмолекулярными взаимодействиями.

Для разных молекул разность  $E_2 - E_1$  и ширины уровней  $\Delta E_{1,2}$  разные, следовательно,  $\sigma$  - индивидуальный показатель поглощательной способности молекулы, причем  $\sigma = \sigma(\omega)$ .



Спектр поглощения – это зависимость показателя поглощения  $\alpha$  (или сечения поглощения  $\sigma$ ) от частоты падающего света.

Перейдем к более удобным размерностям концентраций [М/л] и десятичным логарифмам. Решение уравнения (1) можно записать в следующем виде:

$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma n l} = I_0 \cdot 10^{-\lg e \sigma n l} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l} = I_0 \cdot 10^{-D} \quad (3)$$

где  $\varepsilon = \frac{\sigma}{c} \cdot \lg e$

В уравнении (3) показатель степени называется оптической плотностью  $\varepsilon c l = D$ . Смысл понятия оптическая плотность – это мера непрозрачности слоя вещества толщиной  $l$ ,  $D = -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg T = \varepsilon c l$ ,  $\varepsilon$  - молярный коэффициент экстинкции [ $\text{л}(\text{Мсм})^{-1}$ ],  $c$  – молярная концентрация вещества [ $\text{М} \cdot \text{л}^{-1}$ ] характеризует ослабление оптического поглощения в слоях различных веществ.

Установим связь между  $\varepsilon$  и  $\sigma$ . Из уравнения (3) видно, что

$$\varepsilon l c = \lg e \sigma n l \quad \varepsilon = \sigma \lg e n / c \quad (4)$$

где  $n$  – концентрация вещества в  $\text{см}^{-3}$ . Обозначим объем, занимаемый одним моле вещества через  $V_m$ .

Преобразуем уравнение (4), домножив числитель и знаменатель на  $1000 V_m$

$$\varepsilon = \frac{n V_m 1000}{c V_m 1000} \lg e \sigma \quad \varepsilon = \frac{N_A \lg e \sigma}{1000} \quad (c \cdot V_m = 1)$$

где  $N_A = n V_m \cdot 1000$  – число Авогадро, равное числу структурных элементов (атомов, молекул, ионов и др.) в единице количества вещества (в моле). Моль – единица количества вещества в системе СИ. В одном моле содержится столько молекул, атомов, ионов или других структурных элементов вещества, сколько атомов содержится в 0.012 кг нуклида углерода  $^{12}\text{C}$ . Значение  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ М}^{-1}$ .

Следовательно,  $\varepsilon = \frac{N_A \lg e \sigma}{1000}$   $\varepsilon = 2.62 \cdot 10^{20} \sigma$

Так как  $\sigma = \sigma(\omega)$ , то и  $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ ,  $D = D(\omega)$ . Следовательно, спектр поглощения вещества – это зависимость оптической плотности от частоты или длины волны падающего света:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2\pi c}{\omega}$$

Квантовомеханическое описание процессов, происходящих в системе под действием излучения, дается на основе теории Эйнштейна (1916г.).

Пусть на двухуровневую систему  $E_1 - E_2$  (см. схему) падает световой поток нужного спектрального диапазона. Поглотив свет, система перейдет из состояния  $E_1$  в состояние  $E_2$ . Дезактивация состояния  $E_2$  системы изолированных

(невзаимодействующих) однородных молекул может происходить независимыми путями:

- а) с испусканием кванта света (флуоресценция),
- б) с образованием метастабильного триплетного состояния (интеркомбинационная конверсия),
- в) непосредственно в начальное состояние  $E_1$  с разменом энергии в тепло (внутренняя конверсия).

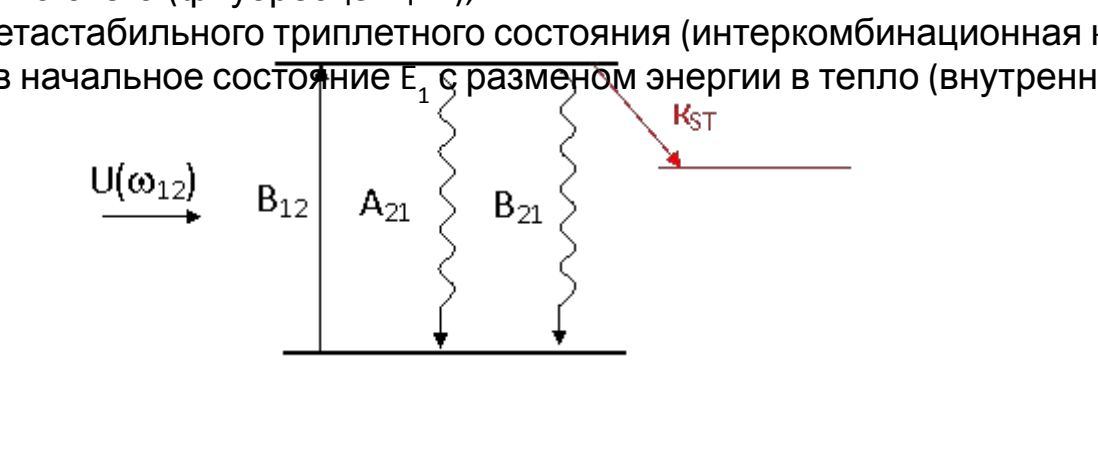


Рис.2. Схема переходов в двухуровневой системе

Пусть процесс возбуждения обеспечивает неизменную во времени заселенность возбужденных состояний.

Тогда средняя мощность спонтанного излучения

$$Q_{21}^{sp} = A_{21} \rho \omega_{21} N_2 \quad \rho = \frac{Q_{21}^{sp}}{\rho \omega_{21}} = A_{21} N_2 \quad A_{21} = \frac{1}{\tau_{21}} \quad (5)$$

Здесь  $\rho$  - число переходов системы из состояния  $E_2$  в состояние  $E_1$  в единицу времени в результате спонтанного

испускания света,  $\tau_{21}$  - радиационное время жизни возбужденного состояния  $E_2$ ,  $A_{21}$  - первый коэффициент Эйнштейна. Он определяется как вероятность того, что атом, находящийся в верхнем

состоянии, в единицу времени испустит фотон в случайном направлении и перейдет в нижнее состояние:

$$A_{21} = \frac{64\pi^4 \nu^3 |\mu_{21}|^2}{3hc^3 g_2} = \frac{8\pi\omega^3 |\mu_{21}|^2}{3hc^3 g_2} \quad (\omega=2\pi\nu) \quad (6)$$

где  $\mu_{21} = \langle \psi_1 | \mu | \psi_2 \rangle$  - дипольный момент перехода, отражающий смещение заряда молекулы при переходе. Параметр  $g_2$  характеризует степень (кратность вырождения уровня  $E_2$ ,  $\nu = \omega/2\pi$  - частота;  $c$  - скорость света,

$h$  - постоянная Планка,  $\psi_1, \psi_2$  - волновые функции состояний  $E_1$  и  $E_2$ .

Поглощение света - это переход атома из энергетического состояния  $E_1$  в состояние  $E_2$ . Мощность света, поглощаемая в единице объема

$$N_1 U(\omega_{12}) \quad (7)$$

$U(\omega_{12})$  - спектральная плотность возбуждающего излучения.  $B_{12}$  - второй коэффициент Эйнштейна для поглощения

$[B_{12}] = \text{Дж}^{-1} \text{см}^3 \text{с}^{-2}$ .  $[B_{12} U(\omega_{12})] = \text{с}^{-1}$  - вероятность поглощения падающего излучения в единицу времени.

$$B_{12} = \frac{2\pi |\mu_{12}|^2}{3\hbar^2 g_1} = \frac{8\pi^3 |\mu_{12}|^2}{3h^2 g_1} \quad (8)$$

Внешнее световое (электромагнитное) поле, падая на систему, находящуюся в возбужденном состоянии, может вызвать вынужденное испускание фотона. Мощность света, испускаемая под действием внешнего электромагнитного поля световой волны

$$N_2 U(\omega_{21}) \quad (9)$$

$B_{21}$  - коэффициент Эйнштейна для вынужденного (индуцированного) излучения.

$$B_{21} = \frac{2\pi |\mu_{21}|^2}{3\hbar^2 g_2} = \frac{8\pi^3 |\mu_{21}|^2}{3h^2 g_2} \quad (10)$$

Так как  $\mu_{21} = \mu_{12}$ , то выполняется соотношение

$$B_{21} g_2 = B_{12} g_1 \quad (11)$$

Коэффициенты  $A_{21}$  и  $B_{21}$  связаны соотношением:

$$A_{21} = \frac{8\pi^3 \nu^3}{\pi^2 c^3} \cdot B_{21} \quad (12)$$

Параметры  $g_1$  и  $g_2$  характеризуют степень вырождения уровней  $E_1$  и  $E_2$ . Вырождение заключается в том, что некоторая величина  $L$ , характеризующая данную систему, имеет одинаковое значение для различных состояний

системы. Можно установить связь между непосредственно измеряемым в эксперименте показателем поглощения

$\alpha(\omega)$  и коэффициентами Эйнштейна.

Введем параметр  $a_{21}(\omega) = \frac{1}{\tau}$  – спектральную плотность спонтанного излучения или первого коэффициента Эйнштейна:

$$d\omega = \frac{\int b_{21}(\omega)}{\int b_{12}(\omega)}$$

Аналогично  $d\omega = B_{21}$

$$d\omega = B_{12}$$

Функции  $a_{21}(\omega)$ ,  $b_{21}(\omega)$  и  $b_{12}(\omega)$  связаны между собой соотношениями, аналогичными для связи между коэффициентами Эйнштейна:

$$g_1 b_{12}(\omega) = g_2 b_{21}(\omega); \quad (11')$$

$$a_{21}(\omega) = \frac{1}{c} \cdot b_{21}(\omega) \quad (12')$$

Поток энергии  $I(\omega)$  и ее спектральная плотность  $U(\omega)$  связаны соотношением:

$$U(\omega) = I(\omega)$$

Выделим в среде слой толщиной  $dx$ , ориентированный перпендикулярно падающему потоку света. В результате переходов  $1 \rightarrow 2$ , связанных с поглощением света, поток в слое  $dx$  уменьшится на величину:

$$I(\omega)dx = N_1 b_{12}(\omega) I(\omega) dx$$

В результате индуцированных обратных переходов  $2 \rightarrow 1$  в том же слое  $dx$  вынужденное испускание

$$I_{21}^{\text{исп}}(\omega)dx = \int_0^{\omega} N_2 b_{21}(\omega) I(\omega) dx$$

Таким образом, суммарное изменение потока после прохождения слоя равно:

$$(\omega) I_{21}^{\text{исп}}(\omega) - (\omega) I_2^{\text{полн}} = dI(\omega) = - \int_0^{\omega} [N_1 b_{12} - N_2 b_{21}(\omega)] I(\omega) dx \quad (13)$$

Это же изменение потока можно выразить через показатель поглощения  $\alpha(\omega)$

$$dI(\omega) = - \alpha(\omega) I(\omega) dx \quad (14)$$

Из сравнения (13) и (14) можно получить:

$$\alpha(\omega) = [N_1 b_{12}(\omega) - N_2 b_{21}(\omega)]$$

а с учетом соотношений (11) и (12)

$$\alpha(\omega) = a_{21}(\omega) g_2 \left[ \frac{N_1}{g_1} - \frac{N_2}{g_2} \right] \quad (15)$$

Соотношение (15) устанавливает связь между показателем поглощения  $\alpha(\omega)$  и коэффициентом Эйнштейна  $a_{21}(\omega)$ .

Видно, что если выполняется соотношение  $\frac{N_1}{g_1} < \frac{N_2}{g_2}$ , то  $\alpha(\omega) < 0$ . Другими словами, при определенных

соотношениях параметров, входящих в формулу (15), может наблюдаться отрицательное поглощение. Смысл отрицательного поглощения состоит в том, что при определенных соотношениях населенностей уровней 1 и 2 под действием электромагнитного поля падающей световой волны может произойти усиление света.



## Время жизни возбужденного состояния молекул.

Пусть на систему невзаимодействующих молекул в момент времени  $t = 0$  действует мощный  $\delta$ -импульс возбуждающего света. Сразу после действия импульса какое-то количество молекул окажется в возбужденном

$S_1$  состоянии. В изолированной молекуле дезактивация  $S_1$  состояние молекул может осуществляться по трем каналам: а) внутренняя конверсия с константой скорости  $k_T$ , в результате которой энергия кванта разменивается на энергию колебательных квантов (фононов) и переходит в тепло; б) интеркомбинационная

$S_1 - T$  конверсия, проходящая с константой скорости  $k_{ST}$ , в результате которой образуется триплетное состояние

молекулы. При этом часть энергии кванта света, равная энергетическому зазору  $\Delta E(S_1 - T)$  также преобразуется

в фононы, а затем в тепло; в)  $S_1 \rightarrow S_0$  переход с испусканием кванта света (люминесценции). Константа скорости этого перехода  $k_{fl}$ .

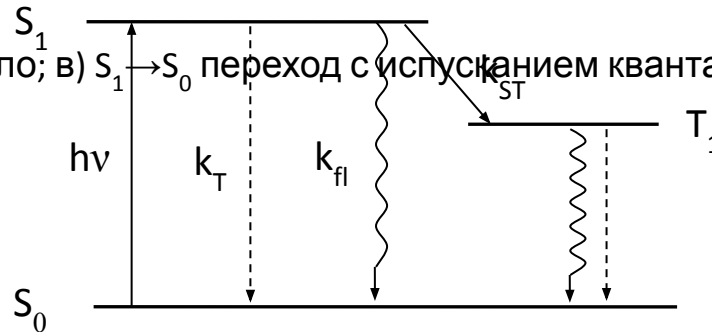


Рис. 3. Внутримолекулярные процессы дезактивации возбужденного состояния

$$\sum_{i=1}^k k_i = k_{fl} + k_T + k_{ST}$$

Константа скорости дезактивации есть число переходов системы из начального состояния в конечное состояние в единицу времени, т.е. вероятность. Суммарная внутримолекулярная константа скорости дезактивации  $S_1$  состояния:

Пусть в момент времени  $t = 0$  число молекул, возбужденных в  $S_1$  состоянии, равно  $N_1(0)$ , тогда кинетику дезактивации  $S_1$  состояний можно записать в виде:

$$\frac{dN_1}{dt} = - \sum k_i N_1$$

$$\frac{dN_1}{N_1} = - \sum k_i dt$$

Проинтегрируем последнее уравнение в интервале времен  $0 \rightarrow t$ :

$$\int_0^t \frac{dN_1}{N_1} = \int_0^t - \sum k_i dt$$

и получим

$$\ln \frac{N_1(t)}{N_1(0)} = - \sum k_i t$$

$$N_1(t) = N_1(0) \exp(-t \sum k_i) \quad (17)$$

Величина  $\sum k_i$  имеет размерность частоты [ $s^{-1}$ ] (число переходов в секунду), а обратная ей величина  $t$  имеет размерность времени и называется средним временем жизни молекулы в возбужденном состоянии.

$$t = \frac{1}{\sum k_i}$$

Так как интенсивность люминесценции  $I_{\text{л}}$ , возникающей в результате  $S_1 \rightarrow S_0$  перехода с испусканием кванта света, пропорциональна количеству молекул, находящихся в  $S_1$  состоянии, т.е.  $N_1$ , то

$$I_{\text{л}}(t) = I_{\text{л}}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (18)$$

Таким образом, свечение  $I_{\text{л}}(t)$  затухает по экспоненциальному закону. Очевидно, в момент времени  $t = \tau$  интенсивность люминесценции уменьшается в  $e$  раз. Таким образом, время жизни возбужденного состояния – это время, в течение которого интенсивность люминесценции уменьшается в  $e$  раз ( $e \sim 2,7$  раза). Значение  $\tau$  определяется также как угловой коэффициент прямой, Рис. 4, 5.

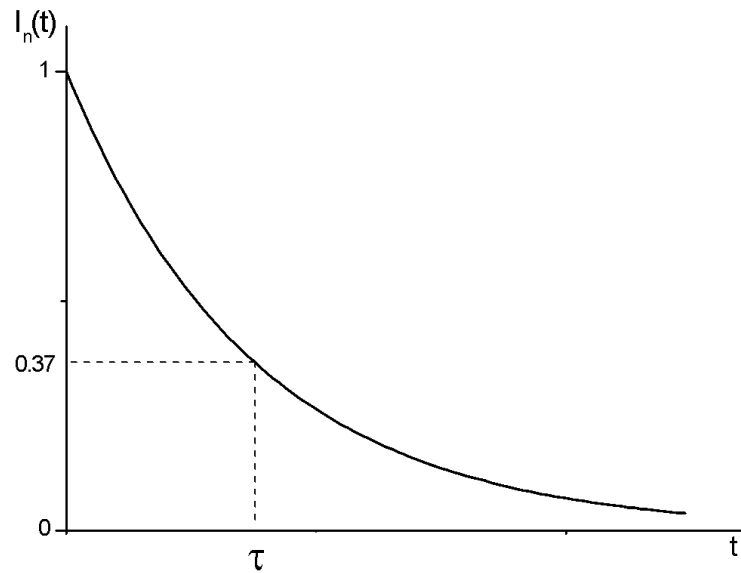


Рис.4. Определение времени жизни ( $\tau$ ) по кинетике затухания люминесценции, возникающей в результате  $S_1 \rightarrow S_0$  перехода.

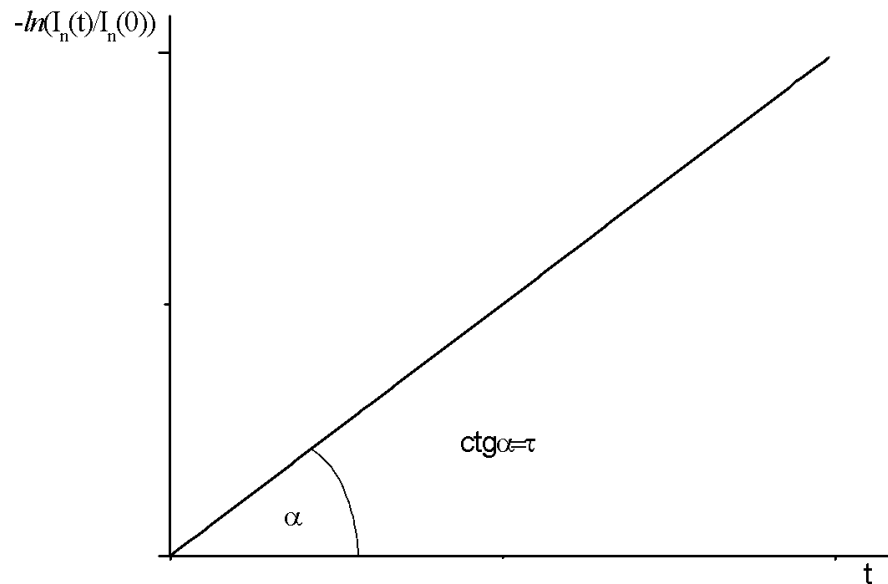


Рис.5. Определение времени жизни ( $\tau$ ) из графика зависимости  $f(t) = -\ln[I_n(t)/I_n(0)]$

Квантовый выход люминесценции

Квантовым выходом люминесценции  $\phi$  называют отношение числа квантов, испущенных в виде люминесценции, к числу поглощенных квантов. Очевидно, величина  $\phi$  может принимать значения от 0 до 1. Так как число переходов с испусканием люминесценции определяется величиной константы скорости  $k_{fl}$ , то полное число переходов, равное числу поглощенных квантов, определяется суммарной внутримолекулярной

константой дезактивации  $\sum k_i$  то

$$\phi = \frac{k_{fl}}{\sum k_i} = \frac{k_{fl}}{k_{fl} + k_T + k_{ST}} \tag{19}$$

Обычно,  $S_1 \rightarrow S_0$  спонтанный излучательный переход называют флуоресценцией. Следовательно, написанное выше

уравнение определяет величину квантового выхода флуоресценции.

Закон Вавилова: квантовый выход флуоресценции не зависит от длины волны возбуждения.

Между временем жизни  $\tau$  и квантовым выходом флуоресценции  $\phi$  существует прямая пропорциональная зависимость:

$$\tau = \frac{1}{\sum k_i}; \quad \phi = \frac{k_{fl}}{\sum k_i}; \quad \phi = k_{fl} \tau$$

Тушение флуоресценции. Уравнение Штерна-Фольмера.

Приведенные выше рассуждения относились к описанию эволюции возбужденных состояний невзаимодействующих молекул. В случае, если в среде наблюдаются межмолекулярные взаимодействия, они могут привести, например, к уменьшению квантового выхода флуоресценции  $\phi$  и сокращению  $\tau$ . Всякое снижение квантового выхода флуоресценции может рассматриваться как процесс тушения флуоресценции,

а молекулы примеси, приводящие к тушению флуоресценции, можно называть молекулами тушителя. 12

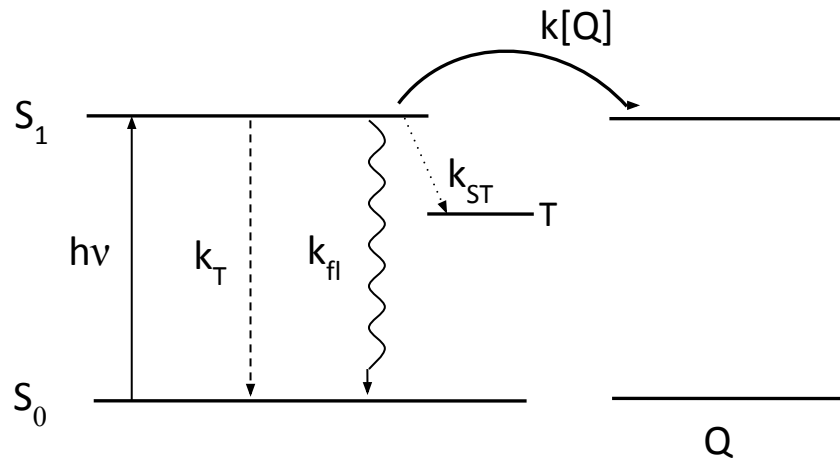


Рис.6. Схема дезактивации возбужденного состояния  $S_1$  в присутствии молекулы тушителя.

В присутствии молекулы тушителя дезактивация  $S_1$  состояния может происходить по дополнительному каналу с  $k[Q]$ ,  $[Q]$  – концентрация молекул тушителя. В результате  $\tau$  и  $\phi$  флуоресценции уменьшаются.

Степень тушения флуоресценции тушителем может быть выражена уравнением Штерна-Фольмера:

$$\frac{\phi}{\phi_0} = \frac{\sum k_i}{\sum k_i + k[Q]} = \frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I_q} = \frac{1}{1 + K[Q]}$$

(20)

Так как в присутствии и тушителя изменения поглощения флуоресцирующего вещества не происходит,  $\frac{I_0}{I} = 1 + K[Q]$   $\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K[Q]$

то и изменение интенсивности флуоресценции в отсутствие ( $I_0$ ) и в присутствии ( $I_q$ ) тушителя Q, а также

времени жизни  $\tau$ , записываются подобным образом:

(21)

Уравнения Штерна-Фольмера в том или ином виде (формулы (20), (21)) нашли широкое применение

и график  $\phi/\phi_0 = 1 + K[Q]$ , необходимый для определения константы  $K$  – меры эффективности тушителя.

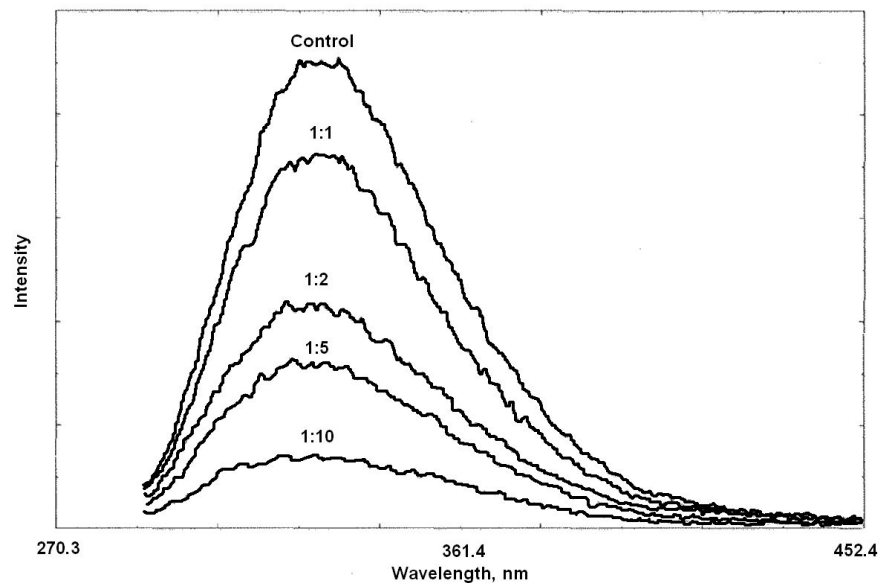


Рис. 7. Зависимость интенсивности флуоресценции триптофанов родопсина от концентрации полностью-*транс*-ретиная  $\lambda = 280$  нм

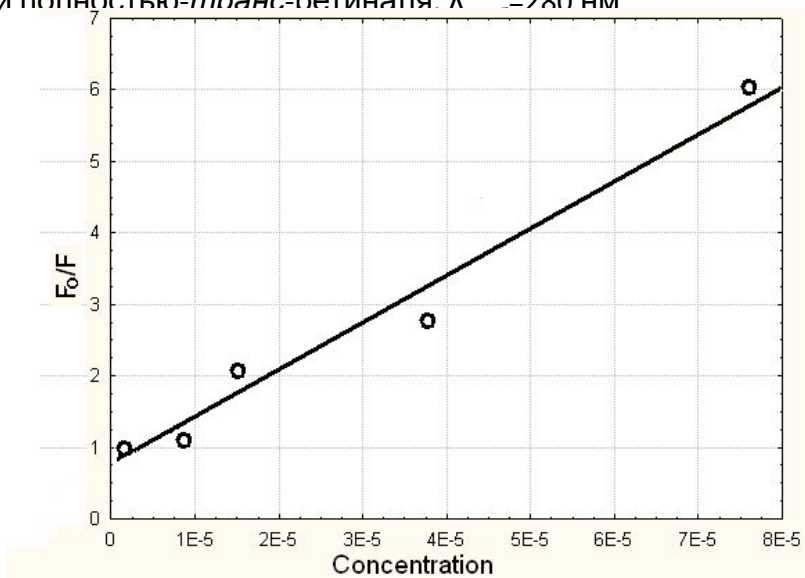


Рис. 8. Зависимость эффективности тушения флуоресценции триптофанов родопсина  $F_0/F$  от концентрации полностью-*транс*-ретиная

## Статическое и динамическое тушение флуоресценции.

Действие большинства молекул-тушителей основано на возмущении электронных уровней в люминесцирующей молекуле, изменении расстояний между уровнями, увеличении вероятности безизлучательных процессов, в частности, вероятности  $S_1 - T$  перехода, а также акцептированием энергии электронного возбуждения.

Согласно С.И.Вавилову тушение флуоресценции молекулами-тушителями может быть статическим (тушение I рода) и динамическим (тушение II рода).

Статическое тушение связано с образованием нефлуоресцирующих комплексов (НК) флуоресцирующих молекул ( $\Phi$ ) с молекулами тушителя ( $Q$ ):

$$K_d = \frac{[\Phi][Q]}{[НК]}$$

Константа  $K_d$  диссоциации НК может быть определена из уравнения равновесия:

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{[\Phi]}{[НК] + [\Phi]} = 1 + \frac{[НК]}{[\Phi]} \quad (22)$$

Если поглощение вещества  $\Phi$  и комплекса НК не различаются, то изменение квантового выхода флуоресценции  $\varphi$  и комплекса НК можно получить следующим образом:

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = 1 + \frac{1}{K_d} [Q] = 1 + K[Q]$$

Используя уравнение (22) можно получить:

Т.е. статическое тушение флуоресценции происходит по механизму Штерна-Фольмера. При статическом





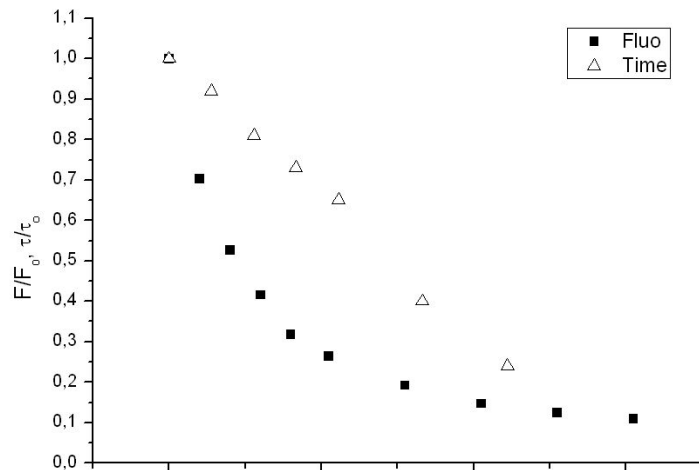


Рис. 9. Графики тушения КТ CdSe/ZnS молекулами порфирина TPPS4 в зависимости от молярного соотношения порфирин/КТ. Квадраты указывают на тушение флуоресценции, а пустые треугольники - изменение характерного времени жизни флуоресценции КТ.

В этом случае зависимость эффективности тушения от концентрации тушителя становится нелинейной, Рис 10

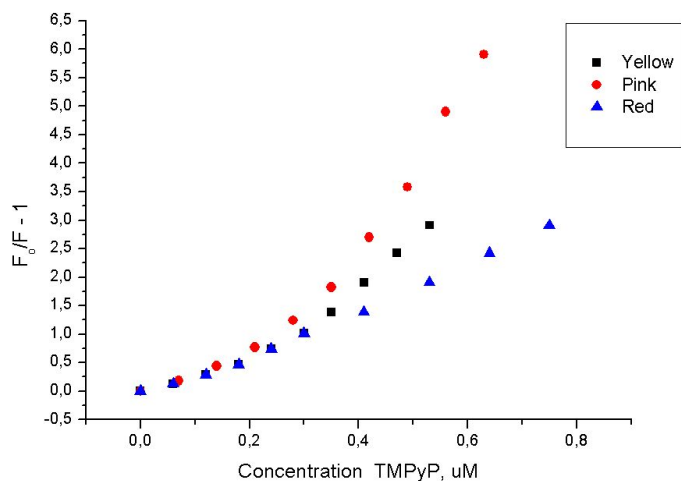


Рис. 10. Кривые титрования CdTe квантовых точек (красной, розовой и желтой) порфирином TPPS4 в координатах Штерна-Фольмера. По оси абсцисс отложена концентрация добавленного порфирина, по оси ординат соотношение  $F_0/F - 1$ .

Поэтому, для определения константы Штерна-Фольмера пользуются модифицированным уравнением,

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = (1 + K[Q])(1 + k_q \tau_0 [Q])$$

где  $k_q \tau_0$  - константа динамического тушения. Пример такого представления экспериментальных результатов пока:

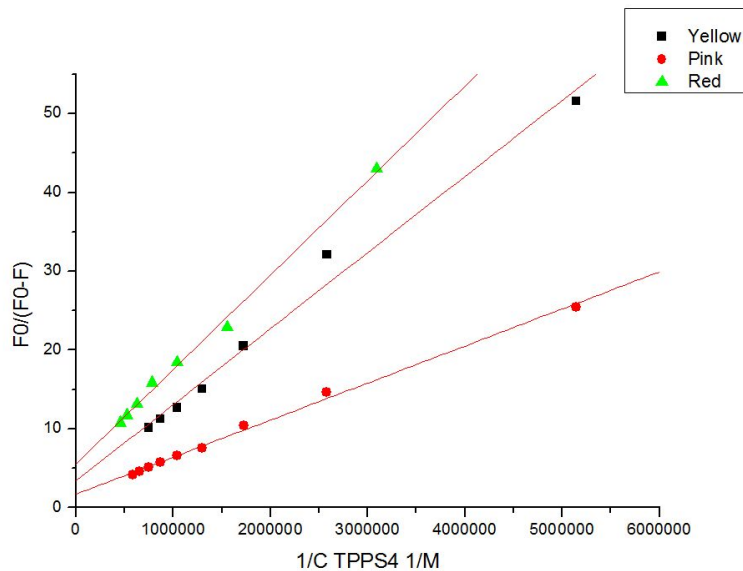


Рис.11. Модифицированный график Штерна-Фольмера тушения CdTe квантовых точек порфирином TPPS4. Пересечение прямой с осью ординат позволяет найти долю доноров, недоступных для тушения акцептором.

Концентрационное тушение является частным случаем статического тушения флуоресценции.

Увеличение концентрации раствора люминесцирующего вещества обычно сопровождается развитием молекулярных взаимодействий, часто приводящих к образованию ассоциатов различной сложности – димеров, тримеров и т.д. Возникновение ассоциатов меняет оптические свойства растворов – спектры поглощения и люминесценции, квантовый выход свечения и т.д. Основным механизмом образования ассоциатов являются Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия и возникновение водородных связей. В случае Ван-

дер-Ваальсовых взаимодействий за счет электрических сил диполь-дипольного притяжения ( $F \sim R^{-3}$ ) молекулы сближаются и образуют ассоциаты.

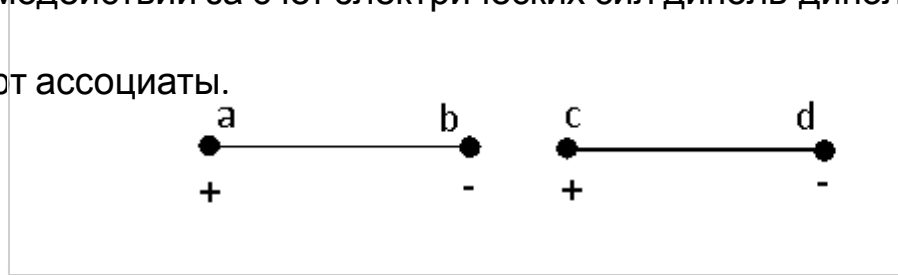


Рис. 12. Образование ассоциатов за счет Ван-дер-Ваальсового взаимодействия

При больших концентрациях (малые расстояния между диполями) приобретают значение и силы, связанные

с квадрупольными взаимодействиями, при которых силы притяжения  $F \sim R^{-4}$ .

Другой возможный механизм объединения молекул в ассоциаты – возникновение водородных связей. Это предположение подтверждается сильной зависимостью процесса ассоциации от природы растворителя

и структуры молекул красителей. Так, процессам ассоциации наиболее подвержены молекулы, имеющие активную N–H группу. При этом водородные связи могут образовываться как непосредственно между молекулами красителей, так и при помощи молекул воды, выполняющих роль промежуточных мостиков.

Часто при ассоциации с увеличением концентрации красителя происходит постепенное уменьшение

интенсивности длинноволнового максимума поглощения, принадлежащего мономерам, с одновременным

ростом коротковолнового максимума, характеризующего образование ассоциатов.

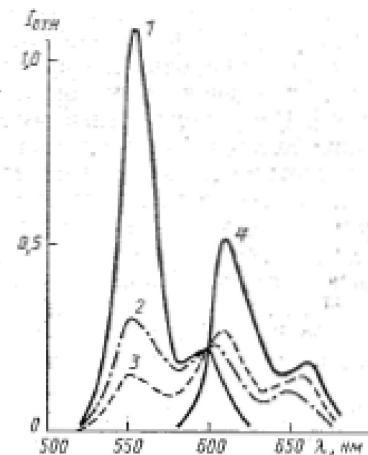
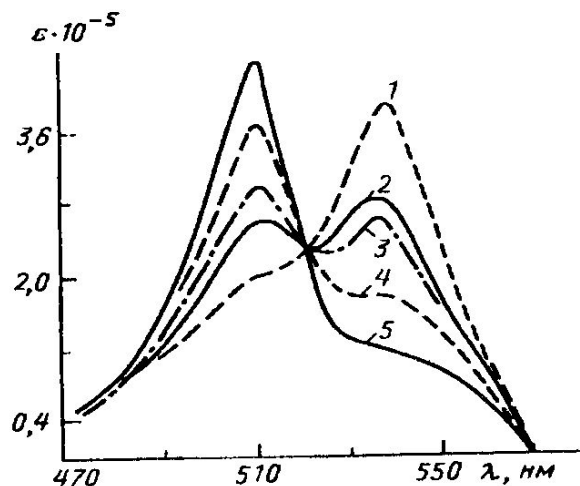


Рис.13. а) Зависимость спектра поглощения родамина 6Ж в смеси пропилового спирта (10%) с  $\text{CCl}_4$  (90%) от концентрации растворов (в г/мл): 1 -  $1 \cdot 10^{-6}$ ; 2 -  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 3 -  $5 \cdot 10^{-5}$ ; 4 -  $1 \cdot 10^{-4}$ ; 5 -  $5 \cdot 10^{-4}$ .

б) Зависимость спектра люминесценции раствора родамина 6Ж в этаноле при  $-180^\circ\text{C}$  от концентрации (моль/л): 1 -  $1 \cdot 10^{-5}$  (уменьшено по  $I_{\text{отн}}$  в 2 раза); 2 -  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 3 -  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 4 -  $5 \cdot 10^{-2}$ .

Наличие изобестической точки означает, что исследуемый раствор представляет собой бинарную смесь мономеров и ассоциатов одного вида, например, димеров, каждый из которых обладает собственным спектром поглощения. Такие же деформации, но в противоположном по длине волны направлении, происходят и в спектрах флуоресценции смеси ассоциатов и мономеров в случае, когда ассоциаты флуоресцируют.

Правило Левшина: Электронно-колебательные спектры поглощения и люминесценции молекул зеркально симметричны относительно частоты электронного перехода.

## Температурное тушение флуоресценции.

Повышение температуры обычно сопровождается заметным уменьшением выхода свечения. Примеры температурного тушения представлены на рисунке 14.

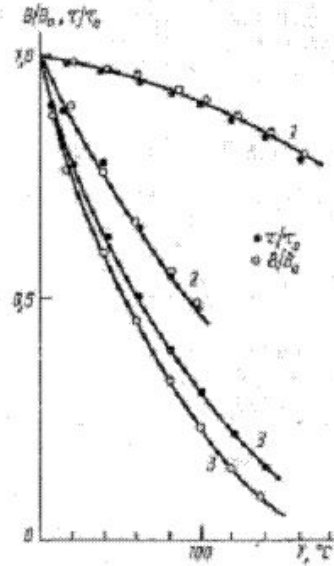


Рис.14. Температурная зависимость относительного выхода  $V/V_0$  и относительной длительности  $t/t_0$  свечения растворов: 1–3-аминофталимида в этиленгликоле; 2 – акридин-сульфата в воде; 3 – родамина Б в этиленгликоле

Во всех приведенных случаях наблюдается уменьшение не только  $\phi$ , но и  $t$ . Эта пропорциональность установлена М.Д.Галаниным в широком интервале температур. Следовательно, температурное тушение флуоресценции можно отнести к тушению второго рода. Однако, например, для родамина БЖ наблюдается отставание тушения  $t$  от  $\phi$ .

Возможные механизмы тушения флуоресценции при повышении температуры приведены на рисунке 15.

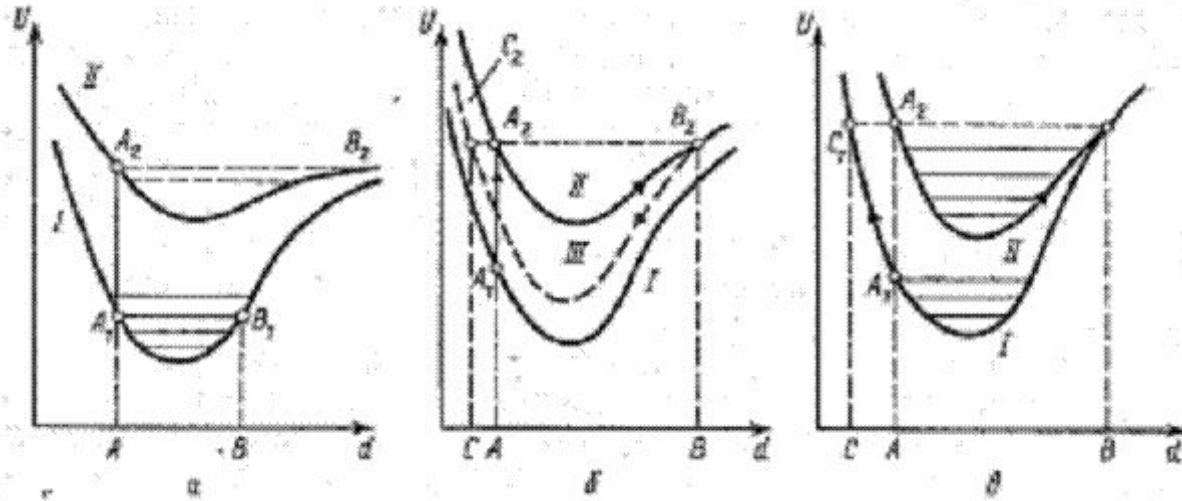


Рис.15. Схемы расположения потенциальных кривых и переходов между ними, поясняющие возникновение температурного тушения люминесценции:

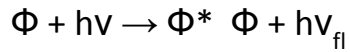
- а) диссоциация молекул при их возбуждении; б) переход молекул в новую модификацию;
- в) безызлучательный переход молекул в невозбужденное состояние; I, II, III – потенциальные кривые соответственно невозбужденного, возбужденного и модифицированного электронных состояний молекул

## Флуоресценция димеров и эксимеров

Как статическое, так и динамическое взаимодействие молекул может приводить к образованию флуоресцирующих комплексов, спектр свечения которых расположен в иной области спектра по сравнению

с мономерами. Например, краситель акридиновый оранжевый в мономерной форме флуоресцирует при 530 нм, димер молекул этого красителя флуоресцирует при 630 нм.

Особый интерес представляет образование возбужденных флуоресцирующих димеров (эксимеров) при кинетическом столкновении возбужденной молекулы с невозбужденной:



$k_M, k_D$  - константы скорости в мономере и эксимере.

Примером соединения, образующего эксимеры, является пирен. В разбавленных или вязких растворах флуоресцирует мономерная форма зонда. Имеются два основных максимума флуоресценции – при 372 и 394 нм.

В концентрированных, но невязких растворах появляется широкая полоса флуоресценции эксимеров с максимумом при 470 нм (Рис. 16)

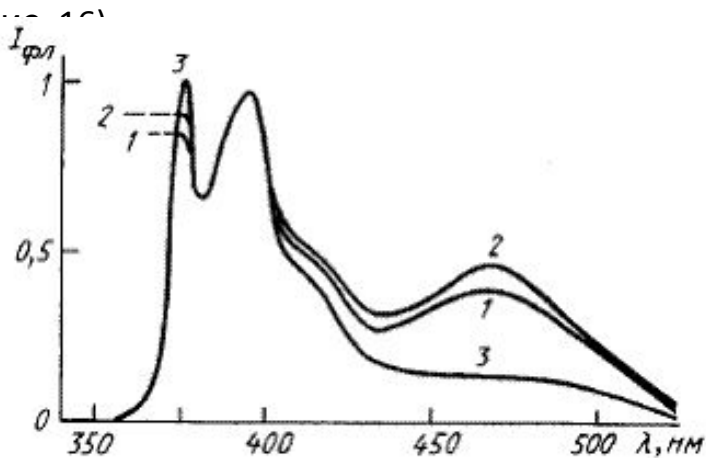


Рис.16. Спектры флуоресценции пирена (5 мкМ) в суспензии саркоплазматического ретикулама (0,1 мг белка/мл) при возбуждении 286 нм (1) и 334 нм (2), а также пирена в растворе, содержащем 1 мг/л бичи его сывороточного альбумина при возбуждении 286 нм (3)

Отношение интенсивностей флуоресценции в максимуме флуоресценции эксимерной и мономерной форм получило название коэффициента эксимеризации, который возрастает с увеличением концентрации пирена и уменьшением вязкости.

$$K_э = A \frac{k_д}{k_м} [\Phi]$$

A – коэффициент пропорциональности, зависящий от формы спектров и относительных квантовых выходов

флуоресценции мономера и эксимера,

$k_м$  – не зависит от вязкости среды,

$k_д$  – обратно пропорционально вязкости среды. С ростом вязкости уменьшается скорость движения молекул или,

таким образом, вероятность образования эксимера:

$$k_д = \frac{B}{\eta}$$

где  $\eta$  – вязкость среды, а B – коэффициент пропорциональности. Следовательно,

$$K_э = C[\Phi] \quad , \quad C = AB,$$

Видно, что коэффициент эксимеризации прямо пропорционален концентрации пирена и обратно пропорционален вязкости среды. На этом основано использование зонда пирена для изучения изменения микровязкости липидного слоя биомембран и липидной фазы липопротеидов. Например, добавление пирена

к липопротеидам низкой плотности, выделенных из плазмы крови здоровых людей и больных ишемической

болезнью сердца показывает, что при равных концентрациях зонда эксимеризация ниже в липопротеидах больных, что связано с высоким содержанием холестерина и более высокой вязкостью липидной фазы во втором случае.



правилу Левшина спектры флуоресценции молекул D и A также будут сдвинуты друг относительно друга. Пусть также спектр флуоресценции молекул D перекрывается со спектром поглощения молекул A.

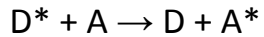
Явление

переноса энергии состоит в следующем: Если селективно возбуждать молекулы – доноры D, а при этом удастся

наблюдать флуоресценцию молекул сорта A, то, очевидно, молекулы D\* передали свою энергию молекулам A.

При этом первоначально возбужденная молекула D\* возвращается в основное состояние, а молекула A при

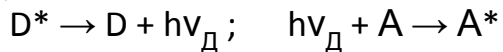
этом переходит в возбужденное состояние. Этот процесс может быть описан следующим образом:



Существуют два конкурирующих между собой механизма передачи электронной энергии:

излучательный и

безизлучательный. Излучательный перенос энергии происходит при поглощении акцептором фотонов, испущенных донором:



Скорость такого переноса энергии определяется из следующего выражения:

$$\int_0^{\infty} F(\nu) d\nu = 1$$

Здесь  $C_A$  – концентрация молекул акцептора,  $l$  – расстояние, на которое происходит перенос,  $\phi_D$  – квантовый

выход флуоресценции донора,  $F_D(\nu)$  – нормализованный к единице спектр флуоресценции донора

( ,  $\epsilon_A(\nu)$  – значение молярного коэффициента экстинкции акцептора,  $\nu$  – волновое число,

$\tau_D$  – среднее время жизни возбужденного состояния донора.

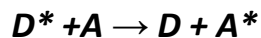
Эффективность такого переноса будет зависеть от формы и размеров сосудов, используемых для исследования

растворов молекул. Например, захват фотонов, испущенных молекулами, находящимися около стенок, меньше,

## Миграция

### энергии

Перенос энергии электронного возбуждения между донором D и акцептором A можно представить в виде схемы:



Обычно рассматриваются три механизма переноса энергии: а) обменный механизм (механизм Декстера); б) диполь-дипольный безизлучательный перенос энергии (механизм Ферстера, FRET); в) излучение и последующее

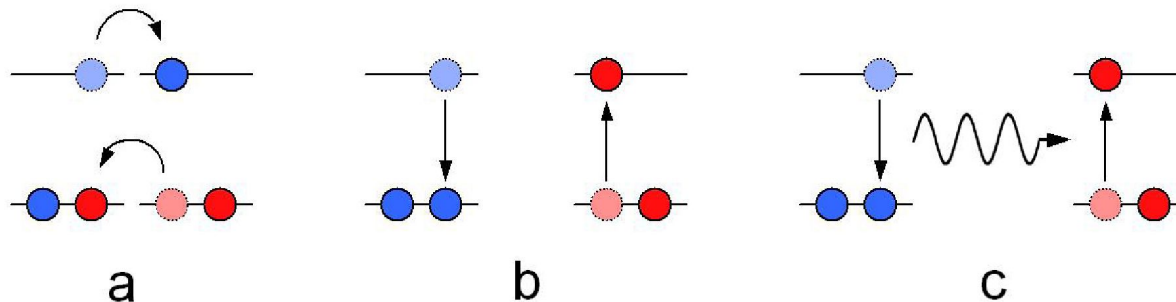
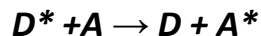


Рис. 17. Основные механизмы передачи энергии в системе донор-акцептор.

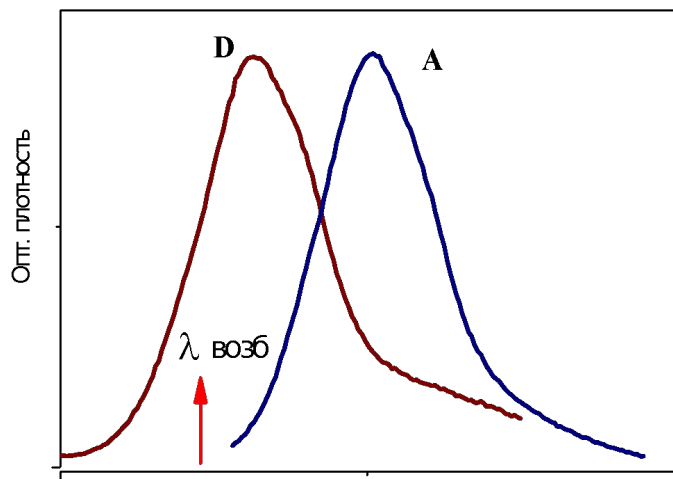
а) обменно – резонансный механизм ( $R < 10 \text{ \AA}$ ); б) FRET ( $R > 10 \text{ \AA}$ , диполь-дипольный перенос энергии по механизму Фёрстера); в) радиационный механизм переноса энергии ( $R > \lambda$ , где  $\lambda$  - длина волны света люминесценции).

На практике последний механизм переноса энергии (реабсорбция) нежелателен и, как правило, в экспериментальных условиях его стараются исключить из рассмотрения.

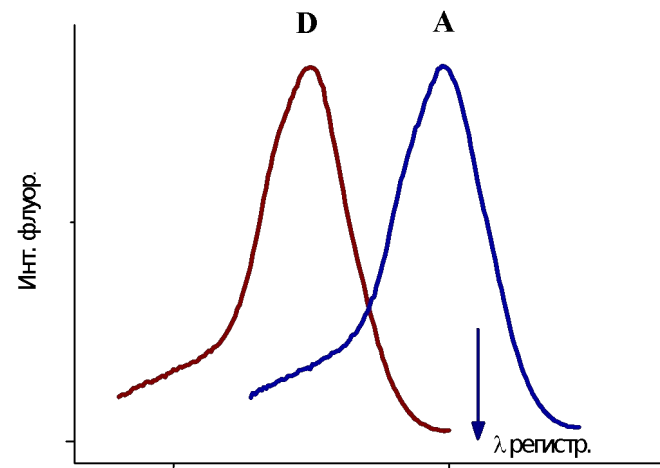
Пусть у нас имеется смесь молекул двух сортов – D и A. Если спектры поглощения и флуоресценции этих молекул отличаются так, что можно возбудить только молекулы D, то в случае переноса энергии



можно увидеть свечение в области флуоресценции молекул A\*.



Спектры поглощения донора (D) и акцептора (A) энергии. Возбуждение осуществляется в полосу поглощения (D).



Спектры флуоресценции донора (D) и акцептора (A). Регистрация свечения в области флуоресценции акцептора (A).

Рассмотрим некую схему энергетических уровней молекулы

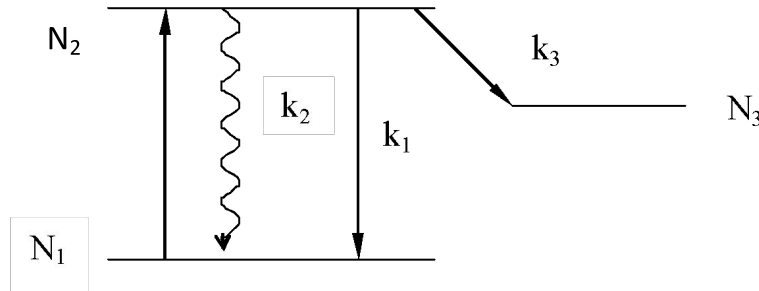


Рис. 18. Пути дезактивации возбужденного состояния молекулы

Процессы дезактивации возбужденного состояния в такой системе могут происходить либо с испусканием кванта кванта флуоресценции с константой скорости  $k_1$ , либо посредством внутренней конверсии ( $k_2$ ), либо с образованием триплетного состояния ( $k_3$ ). Изменение заселенности  $N_2$  можно записать в виде уравнения:

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = I(t, \omega)\sigma(\omega)(N_1 - N_2) - N_2 \sum k_i \quad (23)$$

Здесь  $I(t, \omega)$  – интенсивность возбуждающего света,  $\sigma(\omega)$  – сечение поглощения.

$$\sum_{i=1}^3 k_i = k_1 + k_2 + k_3$$

Если  $I(t, \omega) = I_0(\omega)\delta(t-t_0)$ , то при достаточно низкой интенсивности света, когда  $N_2 \ll N_1$ , для  $t \neq t_0$  имеем:

$$\frac{dN_2}{N_2} = -\sum k_i dt$$

$$N_2(t) = N_2|_{t=0} \exp(-\sum k_i t) \quad (24)$$

где  $N_2|_{t=0} = I_0(\omega)\sigma(\omega)$ . Таким образом из (24) следует, что после прекращения процесса возбуждения населенность возбужденного состояния спадает по экспоненциальному закону.

**Определение.** Время жизни молекул в возбужденном состоянии  $\tau$  есть время, в течении которого населенность возбужденного состояния уменьшается в  $e$  раз.

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i} = \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3}$$

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad (25)$$

**Квантовый выход флуоресценции** – отношение числа квантов флуоресценции  $n_{\text{фл}}$  к числу поглощенных квантов  $n_{\text{погл}}$ :

$$f = \frac{n_{\text{фл}}}{n_{\text{погл}}} = \frac{k_1}{\sum_i k_i} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3}$$

Если в системе присутствуют молекулы другого сорта (акцепторы энергии), на которые возможна миграция энергии, то:

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i + k_Q} ; \quad \varphi_q = \frac{k_1}{\sum_i k_i + k_Q}$$

Степень тушения флуоресценции тушителем может быть выражена уравнением Штерна-Формера:

$$\frac{\varphi_Q}{\varphi} = 1 + \frac{k_Q}{\sum_i k_i} [Q] = 1 + K[Q] \quad (26)$$

[Q] – концентрация молекул тушителя.

Рассмотрим, какие механизмы миграции энергии реализуются в различных физических условиях.

При возбуждении молекулы оптический электрон переходит с нижней орбитали на верхнюю,

в результате чего молекула приобретает дипольный момент  $\vec{p}$ . Этот диполь является источником электрического поля  $\vec{E}$ .

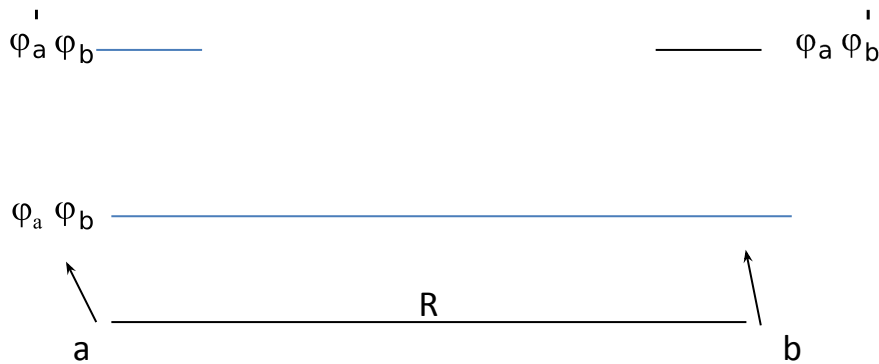
Если в зоне действия поля  $\vec{E}$  находятся молекулы акцептора, то на них будет индуцироваться дипольный момент  $\vec{p}'$ .

Перенос энергии возбуждения обусловлен кулоновским взаимодействием между молекулами а и б.

Если переход разрешенный, то основную роль играет диполь-дипольное взаимодействие. Если d-d взаимодействие запрещено, перенос энергии

происходит за счет диполь-квадрупольного или квадруполь-квадрупольного взаимодействия.

Пусть у нас имеется два неподвижных диполя, находящихся на заданном расстоянии R друг от друга.



Пусть эти атомы имеют два уровня энергии. Влиянием других уровней пренебрежем. Пусть состояния этих атомов характеризуются волновыми функциями  $\psi_a$  и  $\psi_b$ , в нижнем основном и  $\psi_a'$  и  $\psi_b'$ , в верхнем возбужденном состояниях.

Тогда волновые функции системы из двух невзаимодействующих атомов, один из которых возбужден, имеют вид:

$$\psi_1 = \psi_a' \psi_b; \quad \psi_2 = \psi_a \psi_b'$$

Пусть между атомами имеется взаимодействие с гамильтонианом V, при этом взаимодействуют только возбужденный атом с невозбужденным. Тогда волновая функция полной системы

$$\psi = a_1(t)\psi_1 + a_2(t)\psi_2$$

$|a_1|^2$  и  $|a_2|^2$  – вероятности обнаружить систему в состояниях  $\psi_1$  и  $\psi_2$  соответственно. Коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  можно определить из следующих уравнений

$$i\hbar \frac{da_1}{dt} = V_{12} a_2; \quad i\hbar \frac{da_2}{dt} = V_{21} a_1 \quad (27)$$

$V_{12}$  – матричный элемент оператора энергии взаимодействия.

Если принять в качестве начальных условий  $|a_1(0)| = 1; |a_2(0)| = 0$ , то из (27) можно получить

$$|a_1(t)|^2 = 1/2(1 + \cos \Omega t); |a_2(t)|^2 = 1/2(1 - \cos \Omega t) \quad (28)$$

где  $\Omega = 2|V_{12}| / \hbar$

Таким образом, в такой квантовомеханической системе из двух одинаковых атомов происходит перекачка и

обмен энергией с частотой  $\Omega$  в полной аналогии с классической моделью связанных осцилляторов.

Этот обмен энергией полностью обратим и является следствием нестационарности выбранного начального

состояния. При этом перескоки возбуждения  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 2 \rightarrow 1$  и т.д. никак не отражаются на времени жизни возбужденного состояния  $\tau$ . Именно поэтому миграция энергии по ансамблю одинаковых атомов или молекул

не приводит к сокращению  $\tau$ .

В дальнейшем под миграцией или переносом энергии мы будем понимать те случаи передачи энергии, которые

существенным образом включают необратимость и, следовательно, связаны с процессами релаксации. Т.е., для

миграции энергии описанная выше электронная система должна быть связана с некоторой диссипативной системой.

В рамках приближения двух уровней учет релаксации можно провести используя метод матрицы плотности. В этом методе можно феноменологически учесть релаксационные процессы, обусловленные как спонтанными переходами, так и взаимодействием рассматриваемой системы с окружением,

играющим роль термостата, точное состояние которого неизвестно. Для двухуровневой системы обычно вводятся два времени релаксации: продольное ( $T_1$ ) и поперечное ( $T_2$ ). Продольное время характеризует

релаксацию диагональных элементов матрицы плотности вследствие излучательных и

безызлучательных переходов между уровнями (диагональные элементы матрицы плотности дают населенность уровней). Поперечное время характеризует релаксацию недиагональных элементов, т.е.

время нарушения фазовых соотношений между состояниями системы. Именно это время (время фазовой памяти) существенно для переноса энергии.

В методе матрицы плотности для двухуровневой системы рассматривают три состояния

$$|1\rangle = \quad \$ \quad |2\rangle = \quad ; \quad |3\rangle = \quad (29)$$

В начальный момент времени ( $t=0$ ) возбуждена молекула а, следовательно  $\rho_{11}(0)=1, \rho_{22}(0)=\rho_{33}(0)=0$ .

Маричный элемент взаимодействия  $V_{12}$  между состояниями  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$  описывает процесс переноса энергии между молекулами а и b.

Продольные времена релаксации обозначим  $\tau_a$  и  $\tau_b$ , считая их равными времени жизни возбужденных состояний

взаимодействующих молекул за счет спонтанных переходов (излучательные и безызлучательные переходы).

В случае одинаковых молекул  $\tau_a = \tau_b = \tau$ . Время поперечной релаксации  $T_2$  связано с полуширинами уровней возбужденных состояний соотношением  $2/T_2 = \Delta\omega_a + \Delta\omega_b$  (обычно  $T_2 \ll \tau_a, \tau_b$ ).

При математическом описании миграции энергии полезно рассмотреть следующие частные случаи:

а) сильное взаимодействие:

Этот случай соответствует ранее рассмотренному случаю осцилляции населенности состояний (28)

$$\rho_{11}(t) = 1/2(1 + \cos \Omega t); \quad \rho_{22}(t) = 1/2(1 - \cos \Omega t).$$

б) Случай малого  $T_2$  и малого времени жизни состояния  $|2\rangle$

$$T_2 \ll \tau_b \ll \tau_a$$

Расчет дает выражение для населенности  $\rho_{11}(t)$  состояния  $|1\rangle$ :

$$\rho_{11}(t) = \exp(-t/T_2) \frac{2|V_{12}|^2 T_2 / \hbar^2}{1 + (T_2 \Delta E / \hbar)^2} \quad (30)$$

где  $W = \frac{2|V_{12}|^2 T_2}{\hbar^2}$  (31)

Именно этот случай соответствует концепции необратимого переноса энергии. Величина  $W$ , имеющая размерность  $s^{-1}$ , называют скоростью или вероятностью переноса энергии в единицу времени.

в) общий случай:

Скорость переноса выражается формулой:

$$W = \frac{2|V_{12}|^2 T_2 / \hbar^2}{1 + (T_2 \Delta E / \hbar)^2 + 2 \frac{|V_{12}|^2}{\hbar^2} T_2 \tau_b} \quad (32)$$



При слабом взаимодействии, когда  $\frac{2|V_{12}|^2}{\hbar^2} T_2 \tau_b \ll 1$ , (32) переходит в (31).

При сильном взаимодействии (32) вероятность переноса  $W$  стремится к  $1/\tau_b$ , т.е. коросьть переноса

определяется скоростью перехода системы  $b$  из возбужденного состояния в основное.

Заметим в связи с этим, что в большинстве реальных случаев время  $\tau_b$  соответствует не времени спонтанного перехода молекулы  $b$  из электронного возбужденного состояния, а времени колебательной релаксации, которое значительно меньше.

Диполь-дипольное взаимодействие

Энергия диполь-дипольного взаимодействия равна:

$$M = \frac{1}{R^3} \left\{ (\vec{p}_a \vec{p}_b) - \frac{3}{R^2} (\vec{p}_a \vec{R})(\vec{p}_b \vec{R}) \right\} \tag{33}$$

Здесь  $\vec{p}_a$ ,  $\vec{p}_b$  - дипольные моменты взаимодействующих систем, R – расстояние между ними. Квадрат матричного элемента энергии d-d взаимодействия имеет вид:

$$M_{12}^2 = \chi^2 \frac{p_a^2 p_b^2}{R^6}$$

где  $\chi$  - ориентационный фактор, зависящий от углов, определяющих взаимную ориентацию диполей. ( $\chi$ )=2/3

Тогда вероятность переноса энергии при d-d взаимодействии

$$W = \frac{9 f_b^2}{4 R^6} \frac{1}{\tau_0} \tag{34}$$

где  $f_b$  – сила осциллятора перехода  
 $\tau_0$  – радиационное время жизни  
 $\tau_2$  – время поперечной (колебательной релаксации).

## Теория Ферстера

Теория Ферстера разработана для случая широких спектров взаимодействующих молекул, и именно она

представляет интерес при рассмотрении межмолекулярного переноса энергии в конденсированных средах.

В этом случае для описания вероятности переноса применяется теория возмущений. Согласно этой теории

$$dW = \frac{2\pi}{\hbar} (E'_a - E_a) - (E'_b - E_b) \quad (35)$$

где  $\Delta E =$

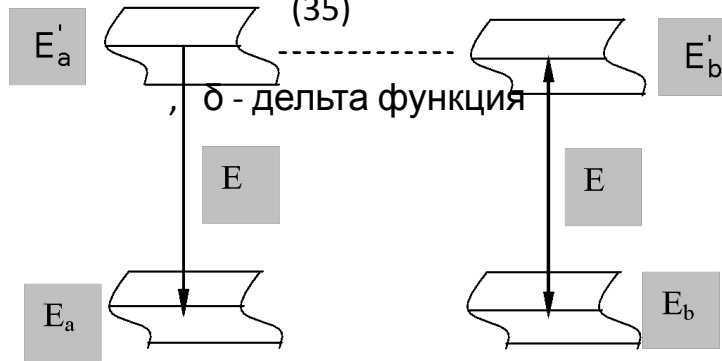


Рис. 19. Схема переходов при Ферстеровском механизме переноса энергии от донора к акцептору

$$E'_a - E_a = E'_b - E_b = E$$

Применение формулы (35) требует интегрирования по энергиям начального и конечного состояний с соблюдением условия, что  $\Delta E = 0$ , т.е. закона сохранения энергии. Из условия сохранения энергии  $\Delta E = 0$  следует, что

$$W_{ad} = \frac{8\pi N_b \tau_a R^6}{\hbar} \int F_a(\omega) \alpha(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}$$

Выполнив интегрирование формулы (35), Ферстер получил

$$\int F_a(\omega) d\omega = 1 \quad (36)$$

В (36)  $N_b$  – число молекул акцептора в 1 см<sup>3</sup>,  $F_a(\omega)$  – нормированный спектр излучения молекул а (донора энергии), выраженный в числе квантов на единичный интервал частот

(37)

Интеграл  $\int F_a(\omega)\alpha(\omega)\frac{d\omega}{\omega^4}$  называется интегралом перекрытия (условие резонанса). Пример этого интеграла

показан на Рис. 19.

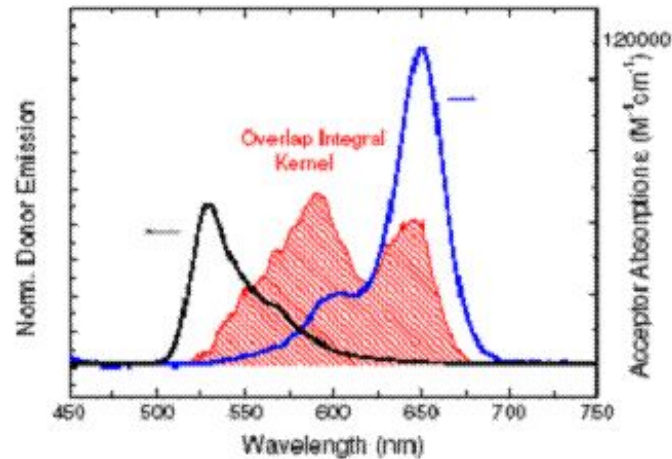


Рис. 20. Представлен характерный пример ядра интеграла перекрытия нормированного по площади спектра люминесценции донора и молярного коэффициента экстинкции акцептора, умноженного на  $\lambda^4$ .

$e^{-\alpha z}$

$\alpha(\omega)$  – показатель поглощения донора в  $\text{см}^{-1}$ , т.е. показатель поглощения в законе Бугера-Ламберта-Бера

$$I(z)=I_0$$

Введем также параметр  $R_0$  (радиус Ферстера) – это характеристическое расстояние, на котором вероятность

переноса энергии равна вероятности спонтанного перехода в молекуле донора (времени жизни возбужденного

состояния молекулы донора  $\tau_a$  без переноса энергии).

$$W\tau_a=1$$

$$R_0 = \frac{9 \times 10^4}{8\pi N_b} \int F_a(\omega)\alpha(\omega)\frac{d\omega}{\omega^4}$$

(38)

## Условия применимости теории Ферстера

- а) Донор энергии должен обладать способностью к флуоресценции, т.к. вероятность переноса пропорциональна константе скорости излучательного перехода в молекуле донора и спектру флуоресценции
- б) Спектр флуоресценции донора  $F_a(\omega)$  должен перекрываться со спектром поглощения акцептора  $\alpha(\omega)$  – условие резонанса.
- в) Колебательная релаксация в молекуле б должна быть быстрой для обеспечения необратимости переноса.
- Если все-таки обратный перенос возможен, его следует рассматривать как независимый от прямого процесс.
- г) Молекулы а и б должны быть на достаточно близком расстоянии, т.к.  $W \sim R^{-6}$ ,  $R_0 \sim 50 \text{ \AA}$
- д) Дипольные моменты донора и акцептора должны быть подходящим образом ориентированы.

Если дипольные моменты взаимно перпендикулярны (  $\vec{\mu}_a \perp \vec{\mu}_b$  ), то  $\chi^2 = 0$ , если параллельны и направление  $\vec{\mu}_a$  и  $\vec{\mu}_b$  совпадают с направлением радиус-вектора  $\vec{R}$  (  $\vec{\mu}_a \parallel \vec{\mu}_b \parallel \vec{R}$  ), то  $\chi^2 = 4$ .

В растворах с хаотической ориентацией  $\chi^2 = 2/3$ .

## Диполь квадрупольное взаимодействие

В большинстве известных случаев перенос энергии обусловлен d-d взаимодействием. Если дипольный переход запрещен, то перенос энергии может зависеть от взаимодействия высших мультиполей или обменного взаимодействия. Так например, перенос энергии с участием триплетных состояний молекул часто обусловлен обменным взаимодействием, зависящим от перекрытия волновых функций.

Рассмотрим диполь-квадрупольное взаимодействие, когда переход в доноре является дипольным, а в акцепторе – квадрупольным.

Квадруполь [квадрат(quadrum) + полюс(polos)] – электрически нейтральная система заряженных частиц, которую можно рассматривать как совокупность двух диполей с равными по величине, но противоположными

по знаку дипольными моментами, расположенными на расстоянии  $a$  друг от друга.

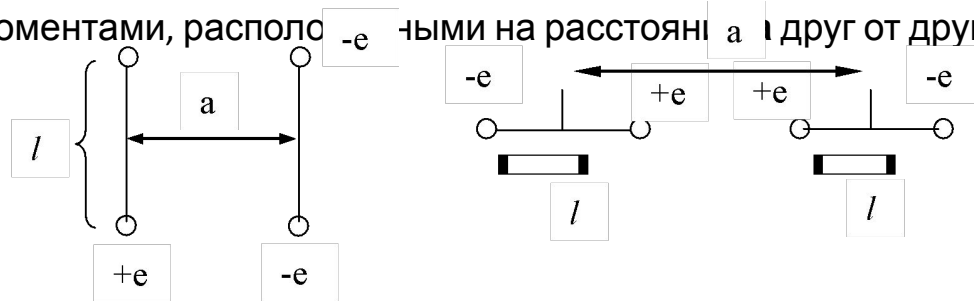


Рис.21. Примеры расположения диполей в квадруполе.

Квадрупольный момент  $Q = 2e/a$

У диполя на больших  $R$  напряженность электрического поля  $E \sim \frac{1}{R^3}$ , у квадруполя  $E \sim \frac{1}{R^4}$

Вероятность переноса энергии, усредненная по ориентациям дипольных и квадрупольным моментам донора и акцептора имеет вид:

$$W_{dq} = \frac{1.35\pi c^3}{4\tau_a \tau_b^q R^8} \int F_a(\omega) F_b(\omega) \frac{d\omega}{\omega^8} \quad (39)$$

$F_a$  – нормированный спектр флуоресценции донора

$F_b$  – нормированный спектр поглощения акцептора,  $\tau_b^q$  – радиационное время жизни акцептора.

Для d-d взаимодействия выражение для вероятности переноса энергии записанное через те же параметры, что и d-q взаимодействие, имеет вид:

$$W_{dd} = \frac{3\pi\epsilon^3}{4\tau_a\tau_b R^6} \int F_a(\omega)F_b(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} \quad (40)$$

Отсюда получаем соотношение:

$$\frac{W_{dq}}{W_{dd}} \approx \frac{1}{R^2}$$

Это ожидаемое отношение, т.к. параметром разложения кулоновского взаимодействия на мультиполи является  $1/R$ ,

а вероятность переноса энергии пропорциональна квадрату энергии взаимодействия.

Аналогичным способом можно найти выражение для вероятности переноса энергии для q-q взаимодействия:

$$V_{qq} \sim R^5$$

$$W_{qq} \sim R^{10}$$

Еще более короткодействующее резонансное взаимодействие возникает при учете механизмов виртуальных экситонов и фононов.

Наконец, в рамках теории слабого взаимодействия при определенных условиях может реализоваться перенос

энергии по обменному механизму (механизм Декстера). Феноменологическое выражение для вероятности обменного взаимодействия можно записать в виде:

$$W_{об} = \dots \quad (41)$$

Обменное взаимодействие – чисто квантовый эффект, не имеющий аналогов в классической физике.

Оно проявляется только в тех случаях, когда эффективно перекрываются волновые функции отдельных частиц,

т.е. когда существуют области пространства, в которых с заметной вероятностью может находиться частица

Параметр  $Z$ , определяющий вероятность переноса энергии, можно считать экспоненциально зависящим от расстояния между молекулами донора и акцептора, так как он связан с перекрытием волновых функций взаимодействующих молекул.

$Z^2$  имеет размерность энергии и зависит от расстояния между молекулами как  $Z^2 \sim \exp(-2R/L)$ , где  $L$  – эффективная величина боровского радиуса молекул  $A$  и  $B$ .

Таким образом, вероятность  $W_{об}$  резонансного переноса энергии можно записать как

$$W_{об} = \frac{2\pi V_{ab}}{\hbar} F_a(\omega) F_b(\omega) \exp(-2R/L) \quad (42)$$

где  $v$  – эффективная энергия кулоновского взаимодействия между донором и акцептором. Видно, что  $W_{об}$  убывает быстро ( $\exp(-2R/L)$ ) и эффективно на расстояниях  $R < 10 \text{ \AA}$ , т.к.  $L \leq 10 \text{ \AA}$ .

Еще раз отмечу, что в уравнении (36)  $F_a(\omega)$  и  $F_b(\omega)$  являются волновыми функциями молекул.  $F_a(\omega)$  – волновая функция молекулы донора в возбужденном состоянии,  $F_b(\omega)$  – волновая функция молекулы акцептора в основном состоянии.



1. Интеграл перекрытия спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора:

$$I = \int_0^{\infty} F_d(\lambda) \varepsilon_a(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

где  $F_d(\lambda)$  - нормированный спектр флуоресценции донора,  $\varepsilon_a(\lambda)$  - молярный коэффициент экстинкции акцептора,  $\lambda$  - длина волны.

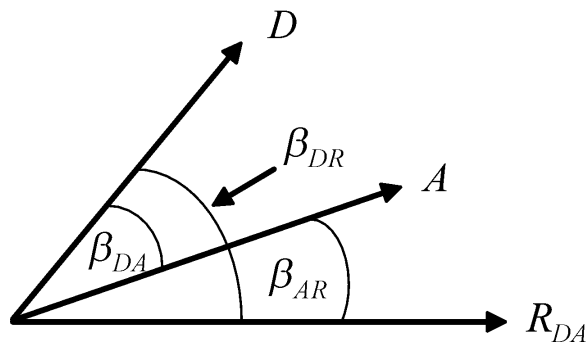
2. Радиус Ферстера:

$$R_0 = \sqrt[6]{8,8 \times 10^{-25} (k^2 n^{-4} \phi_d I)}$$

где  $\phi_d$  - квантовый выход донора в отсутствие акцептора,  $n$  - показатель преломления среды,  $k^2$  - фактор, описывающий взаимную ориентацию в пространстве дипольных моментов перехода донора и акцептора (для растворов принимается равным 2/3).

$$k^2 = (\cos \beta_{DA} - 3 \cos \beta_{DR} \cdot \cos \beta_{AR})^2$$

где  $\beta_{DA}$  - угол между дипольными моментами перехода донора и акцептора,  $\beta_{DR}$  и  $\beta_{AR}$  - углы между дипольными моментами переходов донора и акцептора, соответственно, и  $R_{DA}$  ( $R_{DA}$  - вектор, соединяющий молекулы A и D).



3. Эффективность миграции энергии:

$$E_{fret} = 1 - \frac{F_{DA}}{F_D} \eta = 1 - \frac{\tau_{fret}}{\tau_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6}$$

где  $F_D$  – относительный квантовый выход флуоресценции донора,  $F_{DA}$  – относительный квантовый выход донора

в присутствии акцептора,  $\tau_{fret}$  – время жизни возбужденного состояния донора в присутствии акцептора,  $\tau_0$  – время жизни возбужденного состояния донора,  $\eta$  - поправочный коэффициент.

4. Поправочный коэффициент  $\eta = \frac{A_{ex}^d A_{em}^a (1 - 10^{-A_{em}^d}) (1 - 10^{-A_{em}^a})}{A_{ex}^a A_{em}^d (1 - 10^{-A_{ex}^d}) (1 - 10^{-A_{em}^d})}$

где  $A_{ex}^d, A_{ex}^a$  - поглощение донора и акцептора на длине волны возбуждения,  $A_{em}^d, A_{em}^a$  - поглощение донора и акцептора на длине волны регистрации сигнала флуоресценции.

5. Коэффициент усиления флуоресценции акцептора:  $A = \frac{F_{ad} - F_a}{F_a}$

, где  $F_a$  – относительный квантовый выход флуоресценции акцептора,  $F_{ad}$  – относительный квантовый выход флуоресценции акцептора в присутствии донора.

6. Константа скорости миграции энергии:  $k_{\tau} = \frac{E_{fret}}{\tau_0 - \tau_{fret}}$

где  $E_{fret}$  – эффективность миграции энергии,  $\tau_d$  – время жизни возбужденного состояния донора в отсутствие акцептора.  $\frac{\tau_{fret}}{\tau_0 - \tau_{fret}} = \frac{1}{E_{fret}} - 1$

7.

## Метод импульсной флуорометрии

Импульсная флуорометрия представляет собой метод прямого наблюдения кинетики затухания флуоресценции. При этом короткий, достаточно мощный импульс света, попадая на образец, создает высокую концентрацию возбужденных состояний исследуемых молекул, радиационная дезактивация которых во времени регистрируется фотоприемниками. Следовательно, основными элементами импульсного флуорометра являются источник света для возбуждения флуоресценции, светофильтры или иные селектирующие спектр приборы и система регистрации (рис. 40).

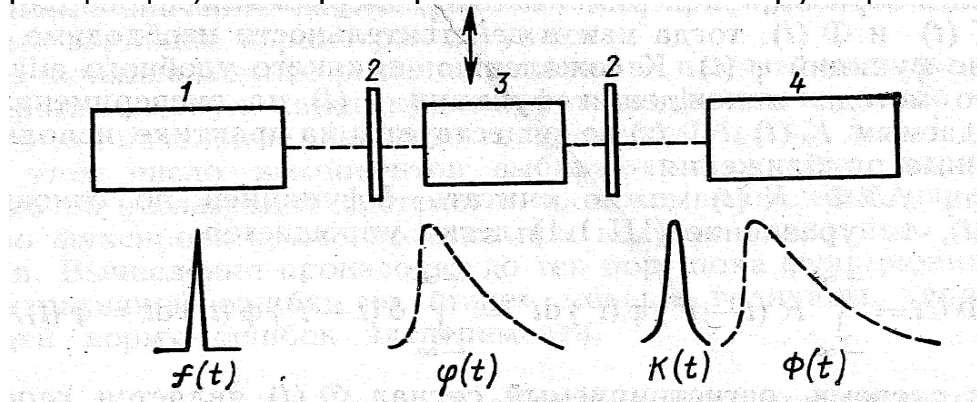


Рис. 22. Схема метода импульсной флуорометрии:

1 – импульсный источник света; 2 – светофильтры; 3 – образец; 4 – регистратор:  $f(t)$  – возбуждающий импульс света;  $\varphi(t)$  – характеристическая функция флуоресценции,  $K(t)$  – аппаратная характеристическая функция,  $\Phi(t)$  – регистрируемый сигнал.

Флуоресценция возбуждается импульсом света  $f(t)$ , длительность которого выбирается меньше времени жизни флуоресцентного состояния исследуемых молекул. В основе анализа регистрируемого сигнала флуоресценции лежат представления об аппаратной и характеристической функциях. Аппаратная характеристическая функция (АХФ)  $K(t)$  определяется как частотной характеристикой системы регистрации, так и параметрами возбуждающего импульса  $f(t)$ . Вид АХФ легко установить, если на вход системы регистрации подать импульс света от источника возбуждения и зарегистрировать сигнал на выходе.

При измерении длительности флуоресценции на выходе регистрирующей системы детектируется сигнал  $\Phi(t)$ , который можно представить в виде свертки характеристической функции флуоресценции  $\varphi(t)$ , определяемой интенсивностью флуоресценции, возбуждаемой в момент времени  $t = 0$   $\delta$ -образным импульсом света, и АХФ  $K(t)$

$$\Phi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(t-t')\varphi(t')dt'$$

( 43 )

Таким образом, экспериментально измеряемыми являются функция  $K(t)$  и  $\Phi(t)$ , тогда как в действительности необходимо определение функции  $\varphi(t)$ . К сожалению, никакого удобного аналитического метода нахождения функции  $\varphi(t)$  по экспериментально наблюдаемым  $K(t)$  и  $\Phi(t)$  не существует и на практике используют различные приближения.

Если АХФ  $K(t)$  можно считать  $\delta$ -функцией по отношению к  $\Phi(t)$ , то уравнение (43) легко упрощается:

$$\Phi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(t-t')\varphi(t')dt' = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-t')\varphi(t')dt' = \varphi(t)$$

Иными словами, регистрируемый сигнал  $\Phi(t)$  является *характеристической функцией флуоресценции* и обработка результатов измерений крайне проста.

В том случае, когда длительности АХФ и флуоресцентной характеристической функции сравнимы, нахождение  $\varphi(t)$  по  $K(t)$  и  $\Phi(t)$  более трудоемко. Рассмотрим процедуру определения  $\varphi(t)$ , для случая, когда ее можно представить в виде суммы экспонент:

$$\varphi^c(t) = \theta(t) \sum_{k=1}^m A_k e^{-\frac{t}{\tau_k}}; \quad \theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ 1, & t \geq 0 \end{cases} \quad (44)$$

Введем функционал среднеквадратичной ошибки:

$$F = \sum_{i=1}^N d_i^2; \quad d_i = \Phi_i^{\text{эксп}} - \Phi_i^c(A_k, \tau_k) \quad (45)$$

где  $\Phi_i^{\text{эксп}}$  - экспериментальные значения функции  $\Phi(t)$ , получаемые из измеренных кривых в момент времени  $t=t_i$ ; в эти же моменты времени  $\Phi_i^c(A_k, \tau_k)$  - значения модельной кривой.

Алгоритм подбора модельной кинетики основан на минимизации функционала среднеквадратичной ошибки, который представляет собой сложную функцию параметров  $A_k$  и  $\tau_k$ ,  $k = 1, \dots, m$ , где  $m$  - число компонентов.

Существует много способов минимизации функционалов, зависящих от нескольких переменных. Один из вариантов обобщенного метода Ньютона - *метод затухающих наименьших квадратов Левенберга* - обеспечивает, с одной стороны, быструю сходимость, а с другой - обладает высокой устойчивостью к неточности задания начальных значений параметров, так как при приближении к минимуму вариации параметров затухают.

На начальном этапе решения задачи в память машины вводят экспериментальную кинетику, аппаратную функцию, число компонентов  $m$ , начальные значения параметров  $A_k$  и  $\tau_k$ ,  $k = 1, \dots, m$ . При этом методе минимизации используется система степенных функций обобщенной системы, в процессе

параметры можно фиксировать, что полезно при подборе начального приближения. Вычисления производят до тех пор, пока функционал среднеквадратичной ошибки не станет меньше величины, характеризующей норму ошибок эксперимента.

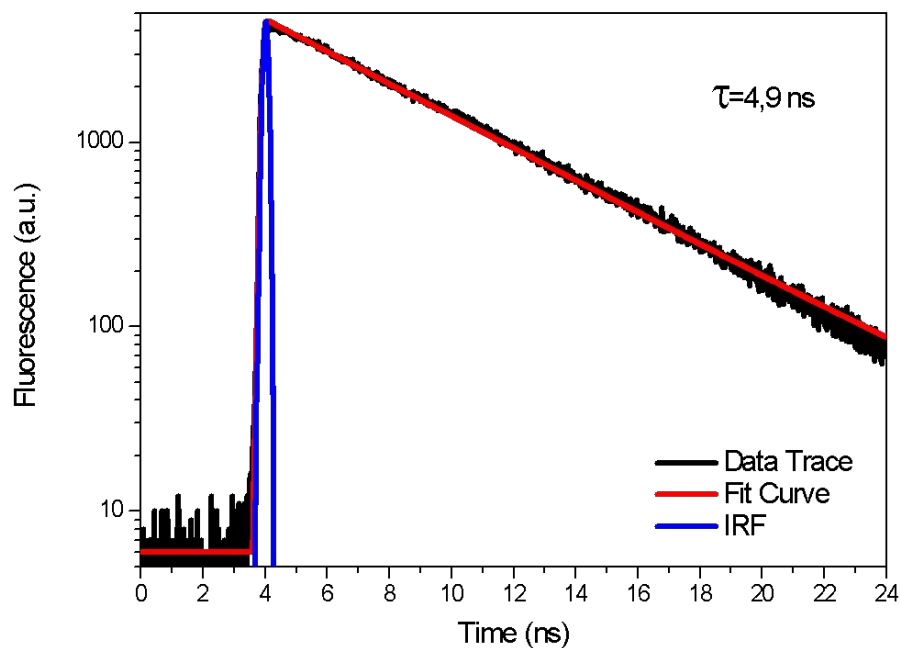


Рис. 23. Пример кинетики флуоресценции. Синим цветом показана аппаратная характеристическая функция.

Черный цвет – экспериментальная кинетика, красный цвет – модельная кривая (1 компонента).

## Метод пикосекундной абсорбционной спектроскопии

В основе метода динамической абсорбционной спектроскопии лежит использование двух коротких импульсов света, с помощью которых изучают изменение оптической плотности образца (рис. ). Один из импульсов  $U_B$ , имеющий достаточную мощность, называется *возбуждающим* и служит для инициирования изменения абсорбционных характеристик образца. Другой, более слабый по интенсивности, является *зондирующим* и используется для регистрации изменений спектров поглощения, вызванных возбуждающим импульсом. Как правило, зондирующий импульс делят на два: *пробный* и *импульс сравнения*, - которые проходят через разные участки исследуемого образца. Пробный импульс распространяется через область, в которой исследуется возмущение оптической плотности, вызванное возбуждающим импульсом; импульс сравнения посылается через невозмущенную область.

На интенсивности импульсов, используемых в абсорбционной спектроскопии, накладываются определенные ограничения. Интенсивность возбуждающего импульса не должна превышать пороговую для нелинейных эффектов (аннигиляция, многоквантовые процессы), однако она должна быть достаточной, чтобы вызвать ощутимые изменения в спектре поглощения. Интенсивность зондирующего импульса должна быть настолько низкой, чтобы вызываемые им изменения поглощения были незначительны по сравнению с изменениями, обусловленными возбуждающим импульсом. Однако интенсивность зондирующего импульса должна быть достаточной, чтобы в эксперименте надежно регистрировать его изменения.

В настоящее время сформировались *два основных подхода* в пикосекундных абсорбционных измерениях. В одном из них используют два импульса света с фиксированными длинами волн, однако время прихода зондирующего импульса относительно возбуждающего может варьироваться в широких пределах. Такая модификация абсорбционного спектрометра позволяет измерять кинетику возникновения и исчезновения полосы поглощения, возникшей в результате поглощения мощного импульса возбуждающего света. Другой подход в пикосекундной абсорбционной спектроскопии связан с реализацией возможности построения мгновенных спектров поглощения исследуемого соединения. В этих опытах также используют два импульса света: возбуждающий (с определенной либо перестраиваемой длиной волны) и зондирующий (представленный широкой спектральной полосой излучения).

При этих измерениях варьируется временная задержка между двумя импульсами. При такой постановке экспериментатор будет регистрировать спектр поглощения исследуемого соединения спустя  $\Delta t$  после возбуждения.

В результате можно будет определить спектр поглощения соединений, участвующих в неких темновых реакциях (например, в реакциях переноса электрона), и установить последовательность переносчиков и их природу.

Каким образом измеряют изменения оптической плотности образца, индуцированные лазерным импульсом? Как видно из рис. 24, в дифференциальном абсорбционном спектрометре измеряемыми величинами являются энергия пробного импульса и энергия импульса сравнения. Так как интенсивность лазерного импульса нестабильна от вспышки к вспышке, то в эксперименте измеряется отношение энергии импульса сра

последовательности импульсов возбуждающего и сравнительного света к нулевому уровню значения и пробного в присутствии

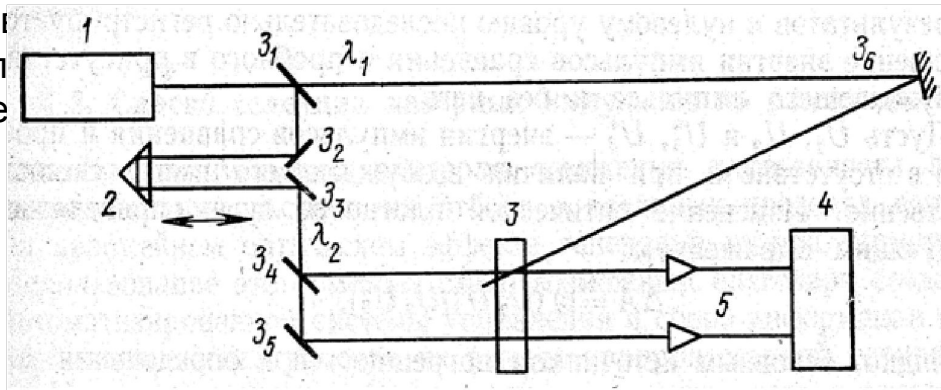


Рис. 24. Схема метода дифференциальной абсорбционной спектроскопии:

1 – импульсный источник света; 2 – линия задержки; 3 – образец; 4 – регистратор; 5 – фотодиоды,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – возбуждающий и зондирующий свет,  $3_1 - 3_6$  - зеркала.

Пусть  $U_1$ ,  $U_2$  и  $\frac{U_1^* U_2}{U_1 U_2}$  - энергия импульсов сравнения и пробного в отсутствие и при наличии возбуждающего импульса соответственно. Изменение оптической плотности будет определяться следующим выражением:

Очевидно, основным источником погрешностей в определении  $\Delta A$  является непостоянство отношения энергии

импульсов сравнения и пробного. Для уменьшения величины погрешности обычно вводят автоматический

отбор лазерных импульсов по энергии. При этом, если значения энергии возбуждающего и пробного импульсов не попадают в наперед заданные энергетические ворота, эти экспериментальные данные не используют в расчетах. Кроме того, в реальном опыте осуществляется накопление и усреднение экспериментальных данных, что при  $N$  накоплениях в  $T$  увеличивает точность определения  $\Delta A$ .

Ошибка в определении изменения оптической плотности  $\Delta A$  при  $N$  накоплениях определяется следующим выражением:

$$\frac{\delta T}{T} = \sqrt{\left\{ \frac{S_1^2}{(\bar{U}_1)^2} + \frac{S_2^2}{(\bar{U}_2)^2} - 2q_{12} \frac{S_1 S_2}{\bar{U}_1 \bar{U}_2} \right\} \frac{1}{N-1}} \quad T = \frac{\sum U_{1i}}{\sum U_{2i}}$$

где  $S_{1(2)}^2 = \frac{1}{N-1} \left\{ \frac{U_{1(2)i}^2}{N} - \frac{(\sum U_{1(2)i})^2}{N^2} \right\}$   $q_{12} = \frac{1}{N} \frac{\sum (U_{1i} - \bar{U}_1)(U_{2i} - \bar{U}_2)}{S_1 S_2}$  среднее значение оптического пропускания;

$\bar{U}_1, \bar{U}_2, U_1^*$  и  $U_2^*$

- усредненные за  $N$  накоплений энергии импульсов сравнения и пробного в отсутствие и при наличии возбуждающих импульсов, соответственно;  $q_{12}$  – коэффициент корреляции.

Обычно во время измерений задаются пределы флуктуации энергии возбуждающего и зондирующего импульсов, а также либо число накоплений  $N$ , либо точность измерения  $\Delta A$ . Для того чтобы уменьшить влияние нестабильности длительности лазерных импульсов ( $\Delta t$ ), ухудшающих временное разрешение спектрометра, разработан метод автоматической селекции лазерных импульсов по длительности.

Пример кинетики изменения оптического поглощения показан на рис. 25.



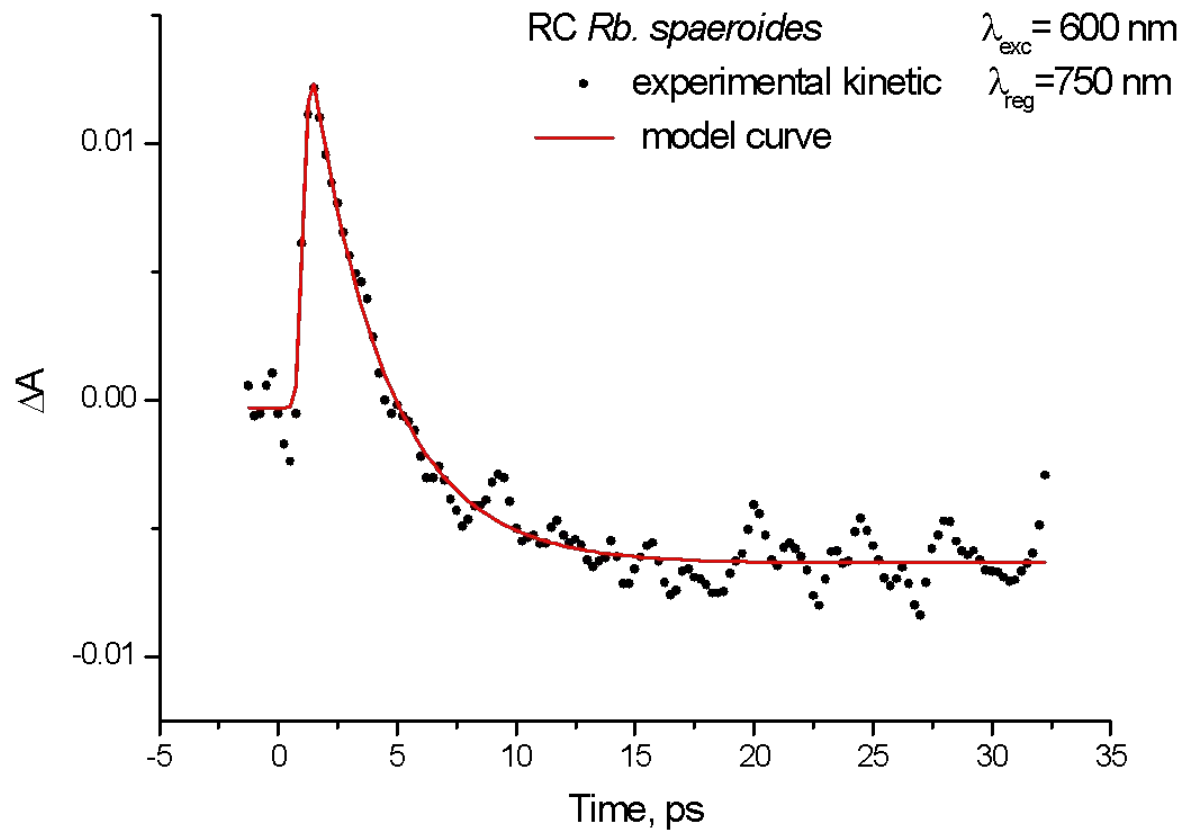


Рис. 25. Кинетика изменения оптической плотности РЦ *Rb. sphaeroides*.  
 $\lambda_{\text{exc}} = 600 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{reg}} = 750 \text{ nm}$ .  $\Delta t_{\text{imp}} = 60 \text{ fs}$ .

## Лазерное излучение

Мы установили, что выражение для показателя поглощения  $\alpha(\omega)$  можно записать в следующем виде:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{4} \lambda^2 a_{21}(\omega) g_2 \left[ \frac{N_1}{g_1} - \frac{N_2}{g_2} \right] \quad (46)$$

где  $a_{21}(\omega)$  – спектральная плотность первого коэффициента Эйнштейна описывает спектральный контур линии

спонтанного испускания,  $g_1, g_2$  – кратности вырождения уровней  $N_1$  и  $N_2$ . Из (35) видно, что при показателе поглощения  $\alpha(\omega) < 0$ , а среда называется инвертированной.

Действительно, в обычных условиях (при тепловом равновесии) населенности уровней определяются распределением Больцмана:

$$(47)$$

$$\hbar = h/2\pi = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}; \quad k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

При комнатной температуре  $T=300\text{K}$   $kT \approx 0.025 \text{ эВ}$ , с другой стороны, в видимой области спектра для  $\lambda=500 \text{ нм}$

значение  $\approx 2.5 \text{ эВ}$ . Следовательно, отношение  $3.7 \times 10^{-44}$ . Очевидно, для получения инверсии

населенностей уровней необходимо подвести дополнительную энергию, например, возбуждением среды электромагнитным излучением. Кроме того, следует помнить, что в двухуровневой системе невозможно получить инверсию населенностей, так как из-за индуцированного излучения (второй коэффициент

Эйнштейна  $B_{21}$ ) населенность второго уровня лишь в пределе насыщения (индуцированная прозрачность) сравнивается с населенностью первого уровня и не может его превышать.

Следовательно, для создания инверсии населенностей уровней необходимо использовать активные среды. переходы в

которых описываются системой трех, четырех и более энергетических уровней.

По величине энергии накачки, необходимой для создания инверсии населенности, лазерные среды делятся на две группы, отличающихся положением рабочих энергетических уровней. Рассмотрим некоторые закономерности создания инверсии в четырех- и трехуровневой энергетической схеме.

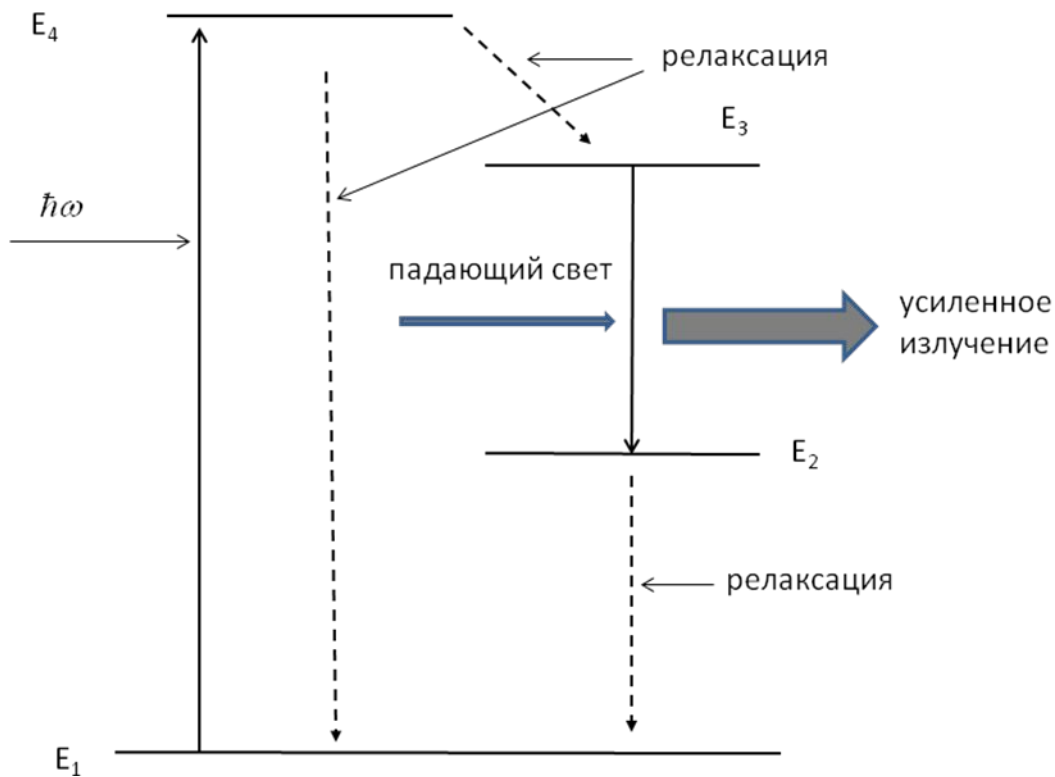


Рис. 26. Схема энергетических уровней четырехуровневого лазера

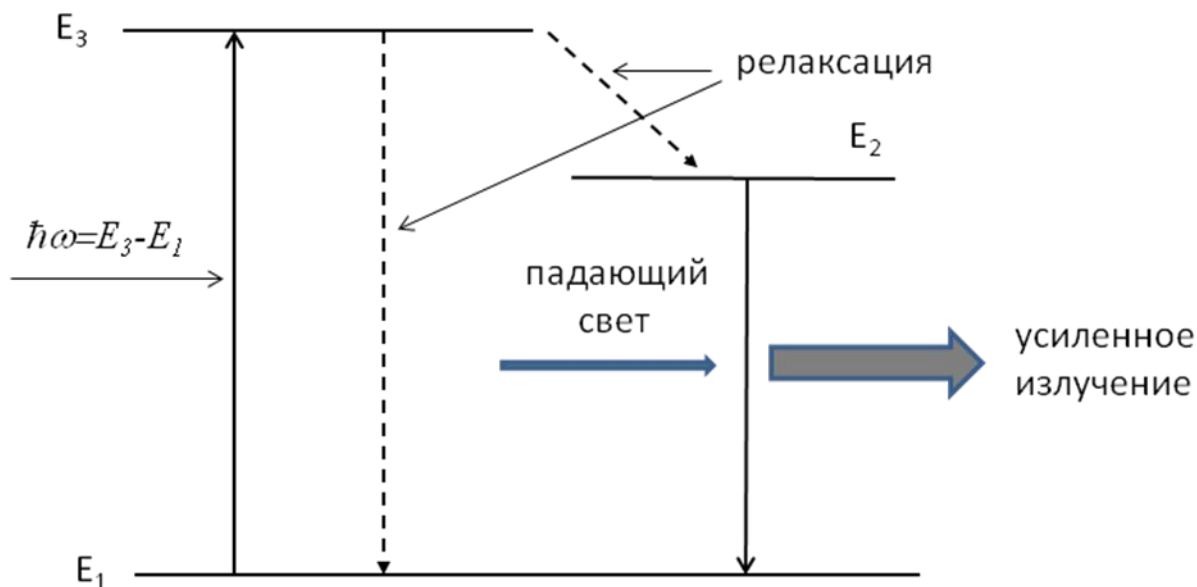


Рис. 27. Схема энергетических уровней трехуровневого лазера

При электромагнитном облучении или других способах подводки энергии к веществу атомы (молекулы) возбуждаются, переходя на уровни энергетической зоны 3. Из этой зоны относительно большая часть атомов должна безизлучательным путем перейти в состояние 2. Необходимо, чтобы состояние 2 было метастабильным, т.е. время его жизни должно быть достаточно большим, а именно больше времени жизни состояния 1. При этих условиях населенность  $N_2$  уровня 2 может стать больше населенности  $N_1$  уровня 1. В идеальном случае среда начинает усиливать при равенстве населенностей  $N_1 = N_2$ . В действительности все веществ обладают потерями. Чтобы компенсировать их и при этом добиться некоторого усиления, необходимо создать конечную разность населенностей

$$\Delta N = N_2 - N_1$$

(48)

В четырехуровневой системе конечное состояние 1 индуцированного перехода с энергией  $E_1 \gg kT$  лежит намного выше основного состояния. При этом на основании распределения Больцмана равновесная населенность  $N_1$  намного меньше инверсной разности населенностей  $\Delta N$  ( $N_1 \ll \Delta N$ ). Следовательно, условием возникновения генерации в этом случае будет  $N_2 \approx \Delta N$ .

Так как на уровень 1 в единицу времени переходит спонтанно по крайней мере  $A_{21} N_2$  атомов, то для того, чтобы

создать инверсию  $\Delta N$ , необходимо проводить мощность

(49)

$V$  – объем вещества. Эту величину называют пороговой мощностью накачки по флуоресценции. Формула (49) дает

лишь нижний порог мощности накачки. В реальном веществе необходимо учитывать спонтанные переходы на другие уровни и безизлучательные переходы. Поэтому реальная пороговая мощность накачки обычно выше вычисленной по формуле (49).

В трехуровневом лазере конечное состояние индуцированного перехода лежит вблизи основного состояния, при этом  $E_1 \sim kT$ . Следовательно, уже в равновесии это состояние сильно заселено. В этом случае большая часть

энергии накачки затрачивается на то, чтобы косвенным путем через зону 3 создать населенность  $N_2 \approx N_1$ . Следовательно, так как  $N_1 \gg \Delta N$ , в трехуровневой схеме для поддержания инверсии требуется значительно большая мощность, чем в четырехуровневом лазере. Отношение этих мощностей равно, примерно,  $N_2 / \Delta N \approx 100$

для реальных сред.

$$\omega = \frac{A_{21}}{A_{12}}$$

### Процесс генерации

Если через среду с наведенной инверсией населенности проходит электромагнитная волна с частотой  $\omega$

, то по мере распространении в среде ее интенсивность будет возрастать за счет актов



которых выполняется условие возникновения стоячих волн. Более того, в наиболее благоприятных условиях оказываются те моды резонатора, для которых  $\lambda$  совпадает с вершиной спектральной линии активной среды или расположена вблизи вершины. В результате возникает когерентное излучение, направленное вдоль оси резонатора и содержащее лишь небольшое количество мод резонатора.

Когерентность – это согласованное протекание во времени нескольких колебательных или волновых процессов, проявляющееся при их сложении. Колебания называются когерентными, если разность их фаз остается постоянной (или закономерно изменяется) во времени и при сложении колебаний определяет амплитуду суммарных колебаний.

Колебание называется монохроматическим или гармоническим, если оно изменяется по закону:

$$P(t) = A \sin(\omega t + \phi) \quad (51)$$

$P$  – меняющаяся величина, например, напряженность электрического или магнитного поля,  $A$  – амплитуда,  $\omega$  – частота,  $\phi$  – фаза.

При сложении двух монохроматических колебаний с одинаковой частотой, но разными  $A$  и  $\phi$  образуется также монохроматическое колебание, амплитуда которого

$$A_p^2$$

$$(52)$$

может меняться в пределах от  $A_1 + A_2$  до  $A_1 - A_2$  в зависимости от разности фаз  $\phi_1 - \phi_2$ .

Сложение колебаний, при котором интенсивность  $I_p \sim$  результирующего колебания зависит от разности фаз исходных колебаний, называется интерференцией.

Идеальной когерентности (гармоничности) не существует. В реальных колебательных процессах  $A$ ,  $\omega$ ,  $\phi$  непрерывно в большей или меньшей степени хаотически изменяются. Если эти изменения

очень быстры, то две волны некогерентны, и при их сложении результирующая интенсивность равна сумме интенсивностей исходных колебаний. Если разность фаз двух колебаний изменяется медленно, то такие колебания остаются когерентными, пока их разность фаз не успела измениться на величину, сравнимую с  $\pi$ .

Время  $t_0$ , в течение которого  $\phi_1 - \phi_2$  может превысить  $\pi$ , называется временем когерентности. Расстояние  $l = ct_0$ , которое пройдет световая волна за время когерентности, называется длиной когерентности.

Например, длина когерентности белого света, который можно рассматривать как одну некогерентную волну с очень быстро меняющейся амплитудой, частотой и фазой, составляет  $\sim 1$  мкм ( $10^{-4}$  см), время когерентности  $\sim 10^{-14}$  с. Время когерентности лазерного излучения  $10^{-5}$  с, длина когерентности – несколько километров.

## Типы лазеров

а) Твердотельные лазеры. К этому типу лазеров относятся устройства, активным элементом которых являются стекла или кристаллы, активированные переходными металлами, редкоземельными элементами и актинидами.

Рубиновый лазер – монокристалл  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (сапфир, лейкосапфир, корунд), активированный ионами хрома  $\text{Cr}^{3+}$  (переходный металл). Это – трехуровневый лазер, испускает излучение  $\lambda = 693.4$  нм и 691.9 нм (рабочий уровень 2-кратно расщеплен). Обычная концентрация  $\text{Cr}^{3+}$   $n \sim 2 \times 10^{19}$  см $^{-3}$ . Пороговая населенность  $\sim 5 \times 10^{18}$  см $^{-3}$ , пороговая мощность накачки  $\sim 615$  Вт/см $^3$ . Работает, как правило, в импульсном режиме.

Неодимовый лазер – пример лазера на стекле  $\text{CaWO}_4$ , активированном ионами неодима  $\text{Nd}^{3+}$  (редкоземельный элемент). Это – четырехуровневый лазер, испускает излучение с  $\lambda = 1064$  нм. Так как лазерный переход осуществляется на практически незаселенный уровень 1, пороговая мощность накачки, при которой достигается



Ураниловый лазер – монокристалл флюорита кальция  $\text{CaF}_2$ , активированный ионами урана  $\text{U}^{3+}$  (элемент группы актинидов). Нижний лазерный уровень  $E_1$  лежит выше основного уровня  $E_0$  на  $\Delta E = 0.075$  эВ. Следовательно, при комнатной температуре ураниловый лазер работает по трехуровневой схеме, при  $T < 100\text{K}$  – по четырехуровневой схеме. Обычно охлаждают жидким азотом. Тогда пороговая мощность накачки  $P \sim 1.2$  Вт/см<sup>3</sup>. Может работать в непрерывном режиме,  $\lambda_{\text{изл}} = 2613$  нм.

Полупроводниковый лазер – лазер на основе полупроводникового кристалла. В этом типе лазеров используются излучательные квантовые переходы между различными энергетическими зонами, а не дискретными уровнями энергии. Эти лазеры обладают возможностью генерации излучения в очень широком диапазоне длин волн и достигают очень высокого КПД  $\sim 100\%$ .

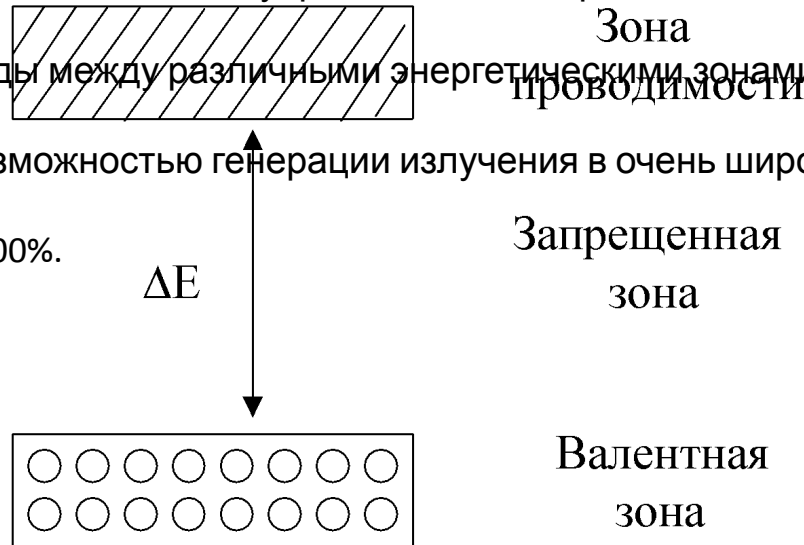
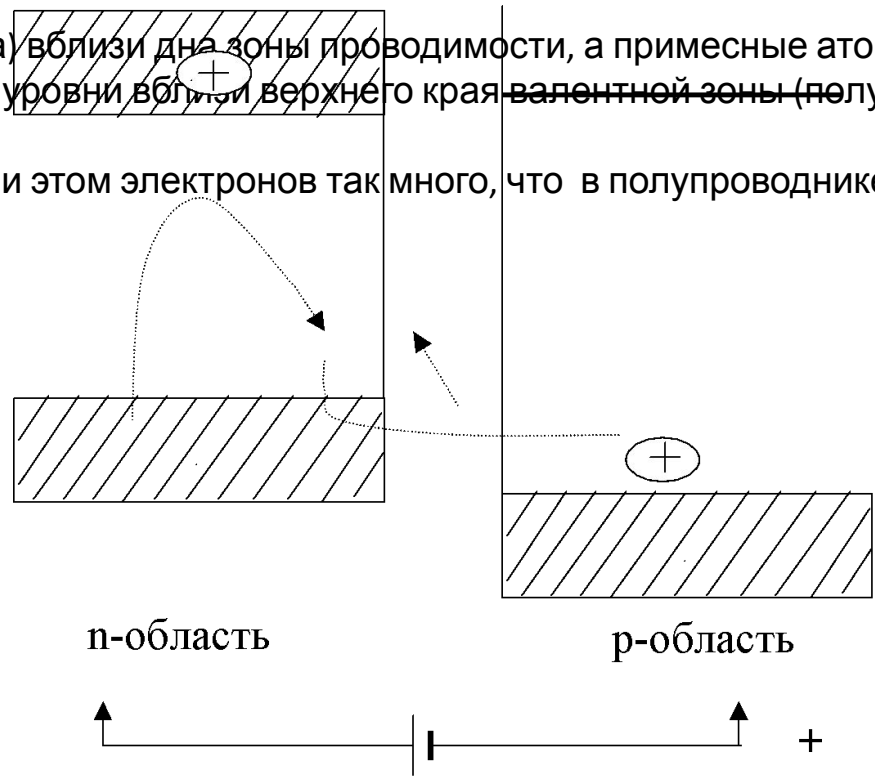


Рис. 28. Диаграмма энергетических уровней полупроводникового лазера

испусканием кванта света. Может быть вынужденная рекомбинация под действием кванта света подходящей энергии, т.е. возможны усиление и генерация света. Однако при тепловом равновесии полупроводник только поглощает свет. Для инверсии необходимо сильно нарушить равновесие так, чтобы электроны плотно заполнили дно зоны проводимости, а дырки – потолок валентной зоны. Это – вырожденное состояние полупроводника. Создать в чистых полупроводниках одновременно вырождение электронов и дырок трудно. Введение в полупроводник примесей может вызвать появление дополнительных уровней в запрещенной зоне энергетического спектра. При этом примесные атомы, легко отдающие электроны (доноры) образуют уровни в запрещенной зоне

(полупроводник n-типа) вблизи дна зоны проводимости, а примесные атомы, легко принимающие электроны (акцепторы) образуют уровни вблизи верхнего края валентной зоны (полупроводник p-типа). Если примесей много, они образуют зоны, при этом электронов так много, что в полупроводнике станут вырожденными либо электроны, либо дырки.



Если полупроводники n и p –типов соединить, то в месте соединения (электрон-дырочный переход) будет выполняться условие инверсии населенностей, электрон и дырка начнут рекомбинировать и излучать свет.

Прилагая электрическое напряжение  $V$ , можно создать ток электронов и дырок через p-n переход. Поток

электронов и дырок будут рекомбинировать в переходном слое, излучая свет. Создав достаточный ток, можно

достичь инверсии и получить лазерное излучение. Обычно толщина p-n перехода  $\sim 2$  мкм, а длина излучающей части  $\sim 1$  мм.

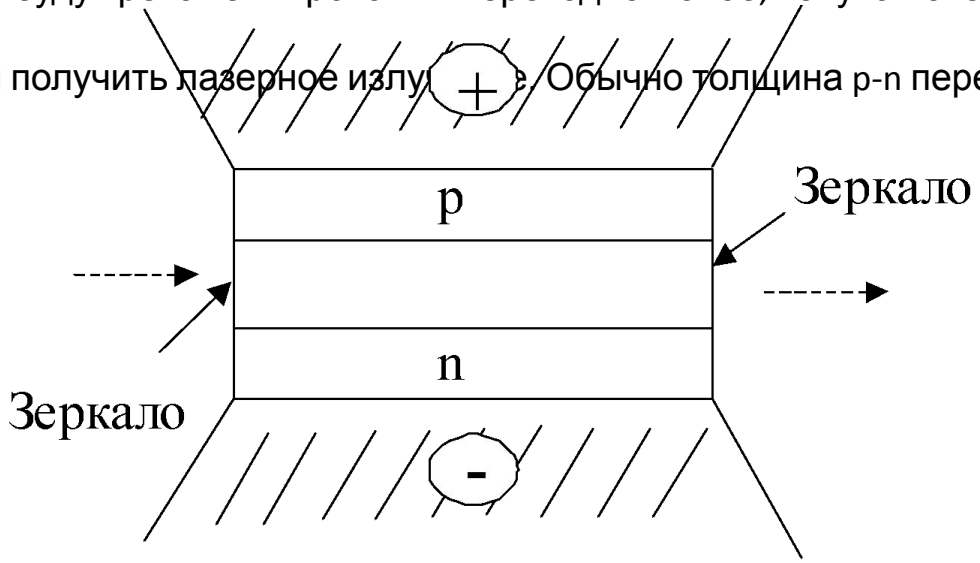


Рис. 30. Схема работы полупроводникового лазера

Гелий-неоновый лазер. В газовых лазерах рабочим веществом является газ или смесь газов. Здесь инверсия населенностей создается в процессе электрического разряда. В He-Ne лазере рабочим веществом является смесь

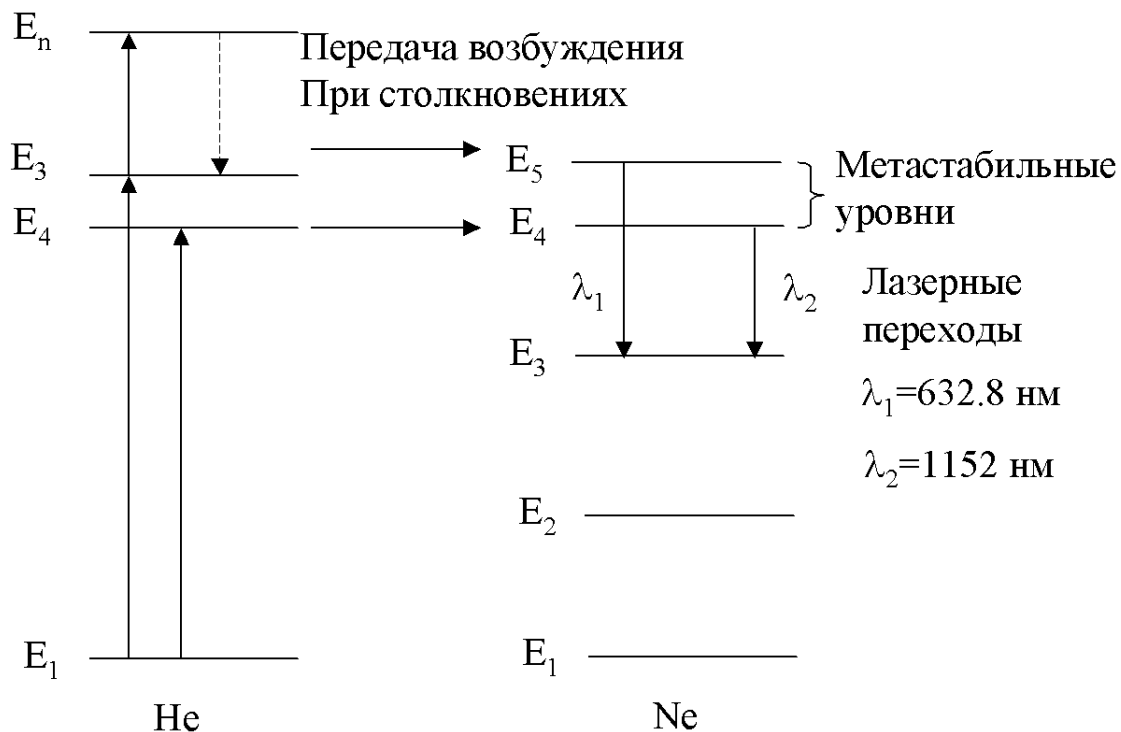


Рис. 31. Схема энергетических уровней гелий-неонового лазера

Если правильно подобрать давление He и Ne в смеси, то в результате столкновений можно добиться инверсии населенностей между уровнями  $E_4$ ,  $E_5$  и  $E_3$ . Далее  $E_3$  разгружается на  $E_2$  (метастабильный уровень), который в свою очередь разгружается при столкновениях атома Ne со стенками трубки (теплообмен). Для эффективного опустошения  $E_2$  уровня необходим оптимальный диаметр трубки ( $\sim 7$  мм). При больших диаметрах атомы Ne в центре трубки “выключаются из работы”. Кроме того, возможно прямое возбуждение атомов Ne, что

## РЕЖИМЫ ГЕНЕРАЦИИ

Лазеры с накачкой от импульсных ламп генерируют импульсы света, длительность которых составляет  $\sim 2/3$  длительности вспышки лампы накачки. Такой режим работы лазера называется режимом свободной генерации, при этом, как правило, длительность лазерного импульса составляет  $10^{-3} - 10^{-4}$  с. При энергии импульса  $\sim 1$  Дж мощность такого импульса составляет 1 – 10 кВт. Энергию, а, следовательно, и мощность лазерного импульса можно увеличить с помощью усилителей.

## УСИЛИТЕЛИ

С помощью усилителей можно легко достичь предельной энергии лазерного импульса, определяемой прочностью активных элементов.

ПРОБОЙ воздуха, металла.

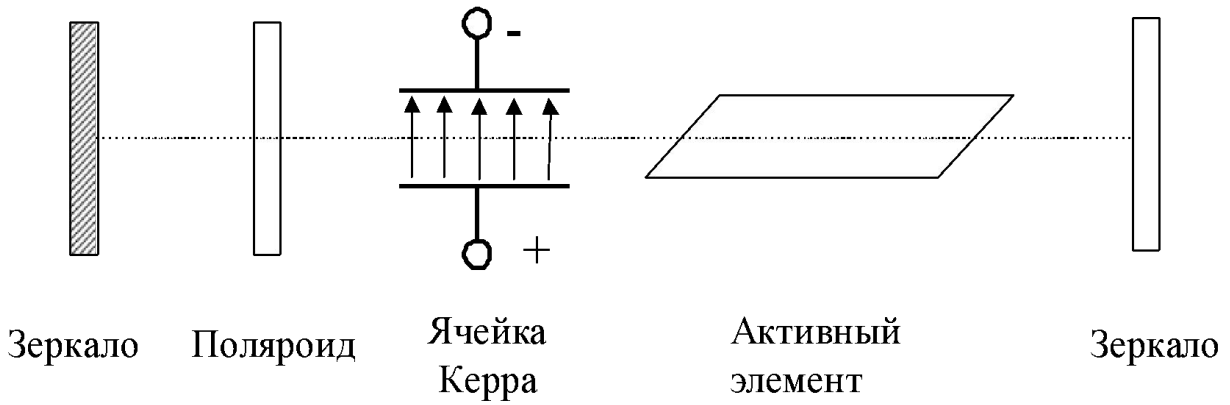
Для исследования процессов взаимодействия света с веществом и определения фотофизических параметров, характеризующих внутри и межмолекулярные процессы взаимодействия, необходимы световые импульсы, длительность которых была бы по крайней мере сравнима с характерным временем протекания исследуемых элементарных актов. Так, длительность флуоресценции пигментов в растворе составляет несколько наносекунд.

Поэтому для измерения  $t_{\text{фл}}$  необходимо возбуждать раствор пигментов световыми импульсами, длительность которых была бы также  $\sim 10^{-9}$  с или короче. Следовательно, возникает задача сокращения длительности

связь. В результате можно получить короткие мощные импульсы когерентного света.

Эффект Керра . Открыт шотландским физиком Керром в 1875 г. Суть его состоит в том, что помещенное в электрическое поле изотропное вещество (жидкость, стекло, кристаллы с центром симметрии) становится анизотропным, приобретая свойства анизотропного кристалла, оптическая ось которого направлена вдоль электрического поля. Используемым для модуляции добротности свойством ячейки Керра является ее способность поворачивать направление векторов электрического и магнитного поля световой волны, то-есть направление ее поляризации.

Принцип работы затвора на основе ячейки Керра:



Если на пути поляризованного излучения поставить поляроид, не пропускающий свет лазера, то излучение не будет достигать зеркала, а обратная связь будет нарушена. Если же на обкладки конденсатора подать напряжение, то ячейка Керра повернет плоскость поляризации лазера на 90° и, таким образом, обратная связь будет включена.

Скорость ориентационной релаксации молекул  $\sim 10^9 \text{ с}^{-1}$ , скорость поляризационного эффекта Керра  $\sim 10^{13}$

электро-оптический эффект, т.е. он пропорционален квадрату электрического поля ( $E^2$ ).

Поккельса эффект – линейный электрооптический эффект, при котором изменение показателя преломления  $\Delta n \sim E$ . Ячейка Поккельса – анизотропный кристалл.

Насыщающие фильтры – кювета с раствором в резонаторе, прозрачность которой возрастает с увеличением интенсивности света, проходящего через раствор. Молекулы красителя в таком фильтре имеют два уровня и под действием света высокой интенсивности просветляются, тем самым включая обратную связь.

Самосинхронизация мод резонатора.

При модуляции добротности резонатора минимальная длительность импульса ограничивается длиной резонатора и составляет  $10^{-8}$  с. Дальнейшее развитие этого метода позволяет получать сверхкороткие лазерные импульсы – пикосекундной и короче длительности. В основе получения С.Л.И. лежит своеобразный интерференционный экран, основанный на теореме Фурье.

Известно, что любую периодическую последовательность импульсов можно представить сложением синусоидальных колебаний, частоты и фазы которых связаны определенным соотношением. Ширина импульсов  $\frac{c}{2L}$  получается тем меньше, чем больше ширина полосы частот, занимаемая синусоидами. При генерации С.Л.И. роль синусоидальных колебаний играют собственные колебания (моды) резонатора Фабри-Перо. Разность частот между

соседними модами  $\Delta \nu = \dots$

Обычно лазер генерирует на одной или нескольких частотах, для которых усиление максимально, хотя могли бы возникать и другие моды, поскольку в контур полосы усиления попадает большое число мод. Для того, чтобы получить периодическую последовательность С.Л.И. необходимо, чтобы в генерации

моды, возбуждающейся в резонаторе, то в излучении кроме  $\nu_m$  появляются моды  $\nu_m - f$  и  $\nu_m + f$ . Если  $f = \frac{c}{2L} \Delta \nu =$

то кроме  $\nu_m$  возникают моды  $\nu_{m-1}$  и  $\nu_{m+1}$  с нужными фазовыми соотношениями. Затем  $\nu_{m-2}$  и  $\nu_{m+2}$  и т.д. пока не окажется заполненным весь контур полосы усиления лазера. В результате сложения большого набора мод получаются С.Л.И. Процесс связывания мод называется синхронизацией мод, а сам лазер – лазером с синхронизованными модами. На практике синхронизация мод осуществляется с помощью некоторых красителей,

способных быстро изменять свою прозрачность под действием излучения лазера. Эти вещества, будучи помещенными внутри резонатора, автоматически вызывают синхронизацию мод, и лазер начинает излучать

последовательность С.Л.И. , следующих друг за другом с периодичностью  $\Delta t =$  .

Длительность импульсов тем меньше, чем шире спектр излучения лазера. Этот спектр не может быть шире спектральной линии люминесценции активного вещества лазера. Так, ширина спектральной линии для неодима

200 , предельная длительность импульса  $\sim 2 \cdot 10^{-13}$  с.



## Генерация сверхкоротких световых импульсов.

Фазовое условие самовозбуждения лазера имеет вид  $L = \frac{n\lambda}{2}$ , где  $L$  – длина оси резонатора (расстояние между зеркалами);  $n = 1, 2, 3, \dots$  – число полуволн, укладываемых на длине резонатора – число продольных мод резонатора;  $\lambda$  – длина волны света, генерируемого лазером. Это условие означает, что лазерная генерация идет на дискретных частотах  $\nu_n$ , называемых частотами собственных мод резонатора:

$$\nu_n = n\Delta\nu, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (53)$$

где  $\Delta\nu = \frac{1}{2L}$  – расстояние между соседними дискретными частотами ( $n$  и  $n \pm 1$ ) генерируемого лазерного излучения. Другими словами, спектр генерации лазера представляет собой набор дискретных линий, отстоящих друг от друга на  $\Delta\nu = 1/2L$ . Контур спектра генерации лазера совпадает с контуром полосы усиления лазера  $\Delta\nu_y$ , которая, в свою очередь, совпадает с полосой поглощения активного элемента в условиях отсутствия инверсии населенностей. В данном случае и в дальнейшем частоты  $\nu$  берутся в обратных сантиметрах  $\nu = \frac{1}{\lambda}$  ( $\text{см}^{-1}$ ). Круговую частоту  $\omega$  будем брать в обратных секундах  $\text{с}^{-1}$  (Гц). Отсюда следует связь между  $\omega$  и  $\nu$ :  $\omega = 2\pi c\nu$ .

Количество возбуждаемых собственных мод  $M$  лазера (дискретных линий лазера, рис. 32) зависит от межмодового интервала  $\Delta\nu$  и ширины спектральной полосы усиления лазера  $\Delta\nu_y$ :

$$M = \Delta\nu_y / \Delta\nu \quad (54)$$

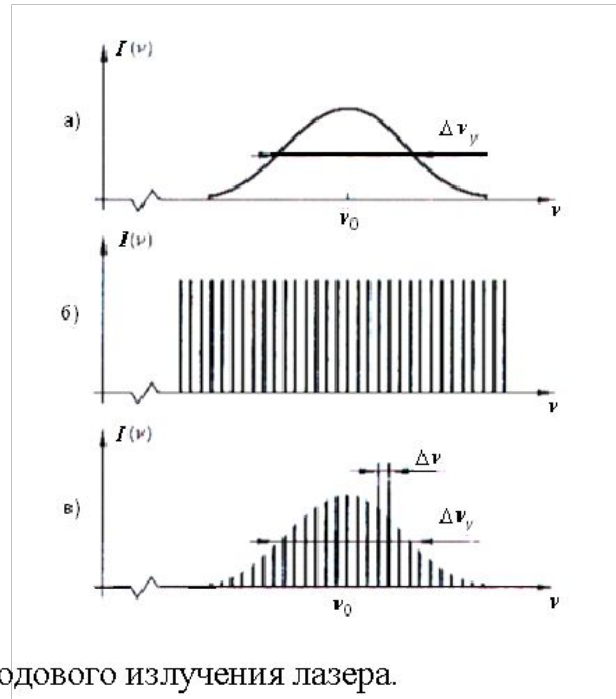


Рис. 32. Формирование многомодового излучения лазера.

а – спектр полосы усиления лазера  $\Delta\nu_y$ ,  $\nu_0$  – несущая частота;

б – частоты собственных мод резонатора;

в – многомодовый спектр генерации лазера,  $\Delta\nu = \frac{1}{2L} = \Delta\nu_y / M$  – межмодовый интервал,

$M$  – число мод резонатора, выделяемое спектральной полосой усиления активного вещества.  $I(\nu)$  – интенсивность в относительных единицах.

Так как ширина спектральной полосы усиления лазера  $\Delta\nu_y$  различна для различных активных сред, то число мод  $M$ , генерируемое различными лазерами, может изменяться в широких пределах. Действительно, для гелий-неонового лазера  $\Delta\nu_y \approx 0,04 \text{ см}^{-1}$ , для лазера на кристалле граната с неодимом  $\Delta\nu_y \approx 4 \text{ см}^{-1}$ , для лазера на красителе  $\Delta\nu_y \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Если длина резонатора  $L = 50 \text{ см}$ , то межмодовый интервал  $\Delta\nu = 1/2L = 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ . Тогда из уравнения (54) можно получить, что число мод генерируемых гелий-неоновым лазером  $M = 4$ , для лазера на кристалле граната  $M \approx 400$ , для лазера на красителе  $M \approx 10^5$ . Таким образом, лазерное излучение является существенно многомодовым.

Каждая мода многомодового лазера представляет собой световые колебания синусоидальной формы, а их суммарное излучение зависит от того, каковы фазы и амплитуды световых колебаний на частотах отдельных мод. Для полностью независимых колебаний отдельных мод суммарное излучение лазера подобно оптическому шуму.

Однако, если синхронизовать колебания отдельных мод многомодового лазера, можно реализовать режим генерации сверхкоротких световых импульсов. Одним из способов синхронизации мод многомодового лазера по амплитуде и фазе колебаний является использование насыщающегося поглотителя (просветляющегося фильтра), помещаемого внутрь резонатора. Такой фильтр не пропускает излучение низкой интенсивности и становится прозрачным для мощных (коротких) импульсов света. За счет согласования уровня накачки с временем образования инверсии заселенности лазер генерирует последовательность синхронизованных импульсов света, следующих с периодом  $T = 2L/c$ . Например, при  $L=30$  см период следования лазерных импульсов  $T = \frac{60}{3 \cdot 10^{10}} = 2 \cdot 10^{-9}$  с = 2 нс. Данный способ синхронизации мод носит название пассивной синхронизации или самосинхронизации.

Рассмотрим принципиальную возможность генерации таким способом сверхкоротких световых импульсов многомодовым лазером. Будем считать, что амплитуды и фазы всех мод одинаковы. Согласно формуле (53), частоты собственных мод резонатора образуют эквидистантный спектр. Пусть межмодовый интервал  $\Delta\omega = 2\pi c\Delta\nu$ ,  $M$  – число мод,  $\omega_0$  – несущая частота (частота средней линии в спектре усиления лазера).

Тогда напряженность светового поля в некоторой фиксированной точке резонатора можно записать в виде:

$$E(t) = \sum_{n=1}^M A_0 \cos(\omega_n t) \quad (55)$$

где  $\omega_n = \omega_0 + n\Delta\omega$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots, M$

Сумму (55) можно вычислить, используя формулы Эйлера и выражение для суммы конечной геометрической прогрессии с числом членов, равным  $M$ . В результате можно получить:

$$\begin{aligned} E(t) &= A(t)\cos(\omega t) \\ \omega &= \omega_0 + \left(\frac{M+1}{2}\right)\Delta\omega, \\ A(t) &= A_0 \frac{\sin(M\Delta\omega t/2)}{\sin(\Delta\omega t/2)} \end{aligned} \quad (56)$$

Интенсивность излучения как функция времени выражается формулой:  $I(t)=[A(t)]^2$ .

Тогда, в соответствии с уравнением (56), интенсивность импульса лазерного излучения равна:

$$I(t) = I_0 \frac{\sin^2(M\Delta\omega t/2)}{\sin^2(\Delta\omega t/2)} \quad (57)$$

где  $I_0=[A_0]^2$  – интенсивность, соответствующая отдельной моде.

Характерный вид зависимости  $I(t)$  при  $M \gg 1$  представляет собой последовательность мощных коротких импульсов света (Рис. 33). При этом, максимальная интенсивность излучения  $I_{\max} = I_0 M^2$ .

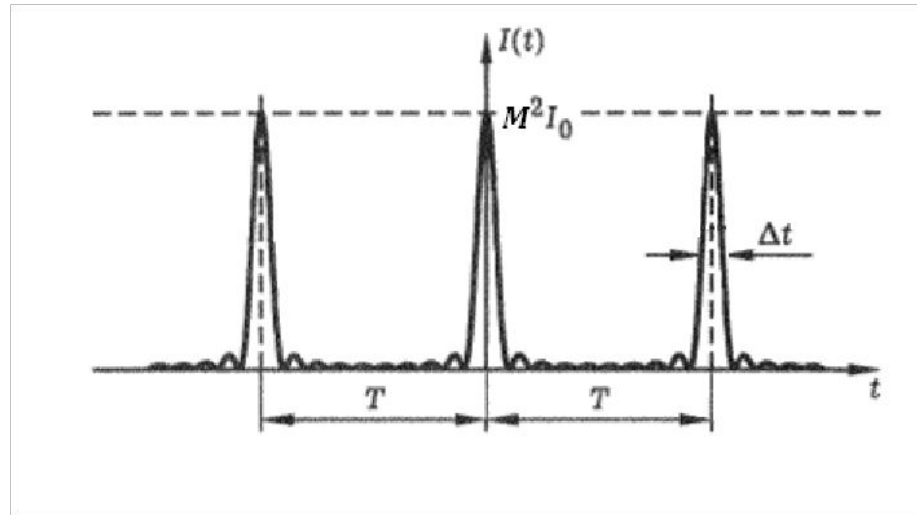


Рис. 33. Временной ход излучения лазера в режиме синхронизации мод

Для удобства расчетов определим длительность отдельного лазерного импульса как его ширину на уровне  $4/\pi^2 I_{\max} \cong 0.4 I_{\max}$  (величина  $4/\pi^2 \cong 1/e$ ). Легко показать, что время  $t_i$ , в течение которого интенсивность лазерного импульса спадает до  $\sim 0.4$  от  $I_{\max}$ , равно  $t_i = \pi/M\Delta\omega$ . Действительно, подставим значение  $t_i = \pi/M\Delta\omega$  в формулу (57). Так как  $\sin^2(M\Delta\omega t_i/2) = \sin^2(\pi/2) = 1$ , а  $\sin^2(\Delta\omega t_i/2) = \sin^2(\pi/2M) \cong \pi^2/4M^2$  при  $M \gg 1$ , то  $I(t_i) = I_0 M^2 4/\pi^2 = I_{\max} 4/\pi^2$ . В расчетах время  $t_i = 0$  соответствовало времени достижения  $I_{\max} = I_0 M^2$ . Из рис. 33 видно, что  $\Delta t = 2t_i$ . Следовательно, предельная длительность импульса

$$\Delta t = \frac{2\pi}{M\Delta\omega} \quad (58)$$

т.е. обратно пропорциональна количеству мод  $M$  и полной ширине спектра генерации лазера. Период следования импульсов  $T = 2\pi/\Delta\omega = 2L/c$ ,  $c$  – скорость света.

Оценим величину предельной длительности импульса света, генерируемого лазером с синхронизированными модами. Перейдем от циклической частоты  $\Delta\omega$  к линейной  $\Delta\nu$  с размерностью  $[\text{см}^{-1}]$ . Для этого используем формулу:  $\Delta\omega = 2\pi c\Delta\nu$ , где  $c$  – скорость света. Тогда, с учетом формулы (54) выражение (58) можно записать в виде:

$$\Delta t = \frac{2\pi}{M\Delta\omega} = \frac{1}{cM\Delta\nu} = \frac{1}{c\Delta\nu_y} \quad (59)$$

где  $\Delta\nu_y$  – ширина спектральной полосы усиления лазера в  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, предельная длительность импульса, генерируемого лазером в режиме синхронизации мод, определяется шириной полосы усиления лазера. Так, лазер на неодимовом стекле имеет полосу усиления шириной  $\Delta\nu_y=100 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае  $\Delta t = 330 \text{ фс}$ . У лазера на красителе  $\Delta\nu_y = 1000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta t = 33 \text{ фс}$ . Наконец, у лазера на кристалле сапфира, легированном трехвалентными ионами титана (титан-сапфировый лазер) ширина полосы усиления  $\Delta\nu_y = 3500 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет генерировать импульсы света длительностью  $\sim 10 \text{ фс}$ . Принципиальным пределом длительности импульса является период световых колебаний, который равен примерно  $2 \text{ фс}$ .

Вместе с тем, для получения столь предельно коротких световых импульсов использование только внутрирезонаторного насыщающего поглотителя оказывается недостаточным. В такой простой схеме легко получают импульсы света пикосекундной длительности. Для получения предельно коротких импульсов света, под огибающей которых укладывается всего лишь несколько периодов световых колебаний, необходимо иметь излучение, ширина спектра которого очень велика и приближается к несущей частоте. Для получения широкого спектрального



диапазона излучения, фазировка компонент которого приводит к генерации ультракоротких импульсов, используют эффекты, взаимодействий лазерных импульсов в нелинейной среде или самосинхронизации мод, например явление фазовой самомодуляции в среде с практически безинерционной нелинейностью (электронный эффект Керра).

В заключение отметим, что в настоящее время для генерации фемтосекундных световых импульсов используют кристаллы титан-сапфир, хром-форстерит и другие, обладающие сверхширокой ( $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ ) полосой усиления. Лазеры подобного типа накачиваются непрерывным излучением аргонового лазера, легко переводятся в режим самосинхронизации мод и генерируют импульсы света длительностью  $\sim 10$  фс и энергией  $\sim$  нДж. Длина волны излучения титан-сапфирового лазера  $\lambda_{\text{изл}} = 800$  нм. Разработаны методы усиления энергии и преобразования частоты таких импульсов.

## Преобразование частоты

Лазеры генерируют когерентное излучение на определенной частоте. Для применения лазерного излучения в исследованиях как правило требуется излучение другой длины волны (частоты), нежели той, что генерирует лазер. Поэтому возникает задача разработки методов преобразования частоты лазерного излучения.

Световая электромагнитная волна характеризуется частотой, амплитудой и поляризацией.

Гармоническая или монохроматическая волна, распространяющаяся вдоль оси  $z$ , описывается выражением:

$$E(t, z) = A \cos(\omega t - kz) \quad (60)$$

где  $E$  – электрический вектор волны,  $\hat{e}$  – единичный вектор, характеризующий направление поляризации (ориентацию электрического вектора волны),

$A$  - амплитуда (В/см),  $\omega$  - частота (Гц),  $k = \frac{\omega}{c}n$  - волновое число,  $c$  - скорость света в вакууме,

$n$  - показатель преломления среды, в которой распространяется свет. С амплитудой  $A$  связан поток мощности

$$cnA^2$$

или интенсивности волны  $I = \frac{cnA^2}{8\pi}$  (Вт/см<sup>2</sup>), полная мощность  $W = I\pi r^2$  (Вт),  $r$  - радиус пучка.

В линейной оптике дипольный момент, приобретенный отдельным атомом под действием световой волны

$$P_a = \alpha E \quad (61)$$

Величина  $\alpha$  называется линейной атомной восприимчивостью. Дипольный момент, приобретаемый 1 см<sup>3</sup> среды, называется поляризацией среды:

$$P = N\alpha E = \alpha E \quad (62)$$

Где  $N$  - число атомов в одном см<sup>3</sup>,  $\alpha$  - макроскопическая линейная восприимчивость среды.

Диэлектрическая проницаемость среды  $\epsilon$ , восприимчивость  $\alpha$  и показатель преломления  $n$  связаны соотношениями:

$$\begin{aligned} \epsilon &= 1 + 4\pi\alpha \\ n &= \end{aligned} \quad (63)$$

В линейной оптике переизлученное поле зависит от времени точно также, как и поле падающей на среду гармонической волны. Эти поля отличаются только фазой и амплитудой.

Сильное и слабое световое поле определяется сравнением напряженности светового поля с внутриатомным

электрическим полем  $E_a = \frac{e}{r_0^2}$ , где  $r_0$  - характерный радиус электронной орбиты.  $E_a \sim 10^9$  В/см -

значение внутриатомного поля, определяющего силы связи, действующие на электрон в атоме водорода. В полупроводниках  $E_a \sim 10^7 - 10^8$  В/см. В лазерных полях интенсивностью  $I \sim 10^8 - 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> достигается напряженность электрического поля  $E \sim 10^5 - 10^7$  В/см, которое становится сравнимым с  $E_a$ .

В сильных световых полях переизлученное световое поле уже не совпадает по форме с падающим электрическим полем вследствие возникновения ангармонизма. В этом случае поляризация среды является нелинейной функцией электрического поля световой волны  $E$ :

$$P = \alpha E + \chi_1 E^2 + \chi_2 E^3 + \dots \quad (64)$$

Если  $E = A \cos(\omega t - kz)$ , то нелинейную поляризацию, связанную со вторым членом в разложении (57) можно представить в виде:

$$P_1 = \chi_1 E^2 = \chi_1 A^2 \cos^2(\omega t - kz) = \chi_1 \frac{A^2}{2} + \chi_1 \frac{A^2}{2} \cos 2(\omega t - kz) \quad (65)$$

Появление члена  $\chi_1^2$  соответствует постоянной поляризации среды в поле интенсивной световой волны и

называется оптическим детектированием в смысле, в котором детектирование понимается в электро и радиотехнике. Другими словами, переменное световое поле, помимо переменной поляризации, возбуждает постоянную поляризацию среды, а, следовательно, и постоянное электрическое поле в среде.

Второй член в уравнении (65)  $\chi_1 \cos 2(\omega t - kz)$  описывает переизлученное электрическое поле с удвоенной

частотой по сравнению с падающей волной. Этот эффект называют генерацией второй гармоники. Нелинейность, связанная с третьим членом  $\chi_2 E^3$  в уравнении (64), приводит к генерации на утроенной частоте падающей световой волны или генерации третьей гармоники.

$$\chi A^3 \cos^3(\omega t - kz) = \chi A^3 \cos(\omega t - kz) + \chi \cos 3(\omega t - kz) \quad (66)$$

На практике для генерации гармоник используют анизотропные кристаллы, например, дигидрофосфат калия (KDP) или ниобат лития. В этих кристаллах эффективность генерации второй гармоники достигает 30 – 40 %, третьей – 10-20%.

### Параметрическая генерация света.

Использование нелинейных оптических явлений в кристаллах позволяет не только получить гармоники основного излучения, но и излучение с плавно перестраиваемой частотой. Параметрическая генерация света основана на том явлении, что в каждой точке среды, куда приходит волна накачки с частотой  $\omega_H$ , возбуждаются две световые волны с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , которые связаны соотношением:

$$\omega_H = \omega_1 + \omega_2$$

или

$$k_H = k_1 + k_2 \quad (67)$$

Условие (67) называется условием фазового синхронизма. Если условие синхронизма выполнено, то энергия волны накачки передается волнам с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , а последние усиливаются в нелинейной среде за счет накопления нелинейных эффектов. Поэтому, если нелинейный кристалл (анизотропная среда) поместить в оптический резонатор и пропустить через кристалл мощную волну накачки, то в таком кристалле возникнет генерация на частотах  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Частоты, для которых выполняется условие синхронизма в нелинейном кристалле, определяются выбором направления распространения взаимодействующих волн.

Поэтому, вращая нелинейный кристалл в резонаторе, можно при постоянной частоте накачки  $\omega_H$  получать

излучение с плавно перестраиваемыми частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Например, возбуждая параметрический