

выживания $R(E)$, показанной на рис. 2 при значении $z_{\max} = 0.2(d/2)$; главный максимум на этой кривой соответствует левому минимуму на кривой $R(E)$.

Излучение ионов N^{6+} обнаруживает сильную угловую анизотропию (рис. 3, б), так что характер энергетической зависимости выхода излучения при изменении угла его детектирования может изменяться даже качественно.

Заключение

Используя формализм матрицы плотности, мы предлагаем последовательный подход к рассмотрению свойств характеристического излучения каналированных ионов в условиях резонансного когерентного возбуждения. При этом основным (и единственным) фитируемым параметром подхода являются размеры области канала, в которой действует этот механизм возбуждения. Выполненные расчеты выхода фракции выживания ионов N^{6+} при плоскостном каналировании в монокристалле золота находятся в качественном согласии с имеющимися экспериментальными данными. Установление сильной угловой анизотропии характеристического излучения имеет важное практическое значение в связи с расширяющимся использованием метода экспериментального изучения процесса РКВ, основанного на регистрации этого излучения.

Авторы благодарны проф. Ш. Датцу, привлечшему их внимание к рассматриваемому вопросу.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 00-02-17207).

Литература

1. Okorokov V.V., Tolchenkov D.L., Khizhnyakov I.S. et al. // Phys. Lett. 1973. **A43**. P. 485.

2. Okorokov V.B. // Ядерная физика. 1965. **2**. С. 1009.
3. Okorokov V.B. // Письма в ЖЭТФ. 1965. **2**. С. 175.
4. Datz S., Moak C.D., Crawford O.H. et al. // Phys. Rev. Lett. 1978. **40**. P. 843.
5. Datz S., Moak C.D., Crawford O.H. et al. // Nucl. Instr. and Meth. 1980. **170**. P. 15.
6. Moak C.D., Datz S., Crawford O.H. et al. // Phys. Rev. 1979. **A19**. P. 977.
7. Krause H.F., Datz S., Dittner P.F. et al. // Phys. Rev. 1986. **B33**. P. 6036.
8. Crawford O.H., Ritchie R.H. // Phys. Rev. 1979. **A20**. P. 1848.
9. Оцуки Е.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. М.: Мир, 1985.
10. Кривошеев О.Э., Пивоваров Ю.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1992. **56**. С. 246.
11. Fujimoto F. // Radiat. Eff. Def. Solids. 1993. **25**. P. 157.
12. Datz S., Dittner P.F., Krause H.F. et al. // Nucl. Instr. and Meth. 1995. **B100**. P. 272.
13. Ito T., Takabayashi Y., Komaki K. et al. // Nucl. Instr. and Meth. 2000. **B164-165**. P. 68.
14. Балашов В.В., Беляев В.Б., Коренман Г.Я. и др. Теоретический практикум по ядерной физике. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1965; Balashov V.V., Grum-Grzhimailo A.N., Kabachnik N.M. Polarization and Correlation Phenomena in Atomic Collisions, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2000.
15. Бодренко И.В. Дипл. работа, физ. ф-т МГУ, 1995; Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (физ. ф-т МГУ), 1998.
16. Nesko vic N. // Phys. Rev. 1986. **B33**. P. 6030.
17. Golden L.B., Sampson D.H. // J. Phys. 1977. **B10**. P. 2229.
18. Parks A.D., Sampson D.H. // Astrophys. J. 1972. **178**. P. 571.

Поступила в редакцию
03.11.00

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.37;621.373.8

РОЛЬ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ РОДАМИНА 6Ж В ПРОЦЕССАХ ГЕНЕРАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ

А. И. Акимов, А. Н. Баранов, Л. В. Левшин, А. М. Салецкий

(кафедра общей физики)

E-mail: saletsky@gen566a.phys.msu.su

Исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики водных растворов родамина 6Ж в широком диапазоне концентраций красителя и температур. Обнаружена и изучена генерация излучения ассоциатами родамина 6Ж. Установлена доминирующая роль процессов переноса энергии электронного возбуждения с мономерных молекул красителя на его ассоциаты в формировании ими вынужденного излучения.

Введение

Среди обширного экспериментального материала, посвященного исследованию генерационных характеристик родаминовых красителей, встречаются противоречивые данные об участии ассоциатов их

молекул в процессе генерации. Так, в работе [1] сообщалось, что при добавлении в спиртовой раствор родамина 6Ж (Р6Ж) воды возникает процесс ассоциации его молекул, который приводит к уменьшению эффективности лазера. В то же время в работе [2]

было показано, что в водно-спиртовых смесях процессы ассоциации молекул красителей не влияют на их генерационные характеристики. В более поздних работах [3, 4] было установлено, что образующиеся ассоциаты между молекулами Р6Ж и другими красителями в сложных лазерных системах являются центрами тушения, приводящими к уменьшению КПД генерации. В работах же [5, 6], наоборот, сообщалось о возможности генерации излучения простыми ассоциатами (димерами) Р6Ж. В настоящей работе исследовано влияние процессов ассоциации молекул наиболее эффективного лазерного красителя Р6Ж на генерацию излучения его водными растворами.

Методика эксперимента

Объектом исследования служили водные растворы Р6Ж марки ДКЭ. Изучались спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики растворов красителя. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре «Spesord M40», спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре МРФ-4 «Hitachi». Средние времена жизни возбужденных состояний молекул красителей измерялись на наносекундном флуорометре SP-70. Резонатор лазера на красителях состоял из двух плоских зеркал, коэффициенты отражения которых в спектральной области генерации были $r_1 \approx 0.99$ и $r_2 \approx 0.65$, и кюветы сечением 1×1 см, расположенной в центре. Использовалась поперечная схема накачки. Возбуждение раствора красителя производилось второй гармоникой рубинового моноимпульсного лазера ($\lambda = 347$ нм) с энергией импульса $0.1 \div 0.15$ Дж при длительности ~ 25 нс. Спектры генерации регистрировались на фотопластинке спектрографом ИСП-51. Энергия генерации измерялась тепловыми приемниками излучения. Относительная погрешность измерений спектральных и энергетических характеристик генерации излучения составляла 2%.

Результаты и их обсуждение

Процессы формирования вынужденного излучения водными растворами Р6Ж. Известно, что с ростом концентрации красителя Р6Ж в водном растворе начинает развиваться процесс ассоциации его молекул. Этот процесс приводит к возникновению концентрационного тушения люминесценции (КТЛ) красителя вследствие неактивного поглощения возбуждающего света его нелюминесцирующими ассоциатами и переноса энергии электронного возбуждения (ПЭЭВ) с возбужденных мономеров на эти ассоциаты [7]. Следует иметь в виду, что ПЭЭВ может осуществляться как безызлучательным, так и излучательным путем.

Для оценки вкладов разных типов переноса энергии необходимо сравнить их константы скоростей для безызлучательного k_{ne} и излучательного k_e процессов ПЭЭВ. Константа скорости безызлучательного переноса энергии определяется с помощью выражения [8]:

$$k_{ne} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6,$$

где τ_0 — среднее время жизни возбужденного состояния донора в отсутствие акцептора (в нашем случае ассоциатов), R — расстояние между молекулами донора (D) и акцептора (A), R_0 — критический радиус переноса, определенный с помощью следующего выражения [9]:

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln 10 \kappa^2 B_0}{128 \pi^5 n^4 N} \int_0^\infty f_D(\nu) \cdot \varepsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4},$$

где ν — волновое число, $\varepsilon_A(\nu)$ — молярный десятичный коэффициент экстинкции молекул акцептора, $f_D(\nu)$ — нормированный спектр люминесценции молекул донора, N — число Авогадро, n — показатель преломления растворителя, B_0 — квантовый выход люминесценции донора, κ — ориентационный фактор (обычно для изотропных растворов средней вязкости $\kappa = 2/3$).

Зависимость k_{ne} от концентрации красителя для исследованной системы показывает (рис. 1, кривая 1), что с ростом концентрации происходит быстрое увеличение k_{ne} .

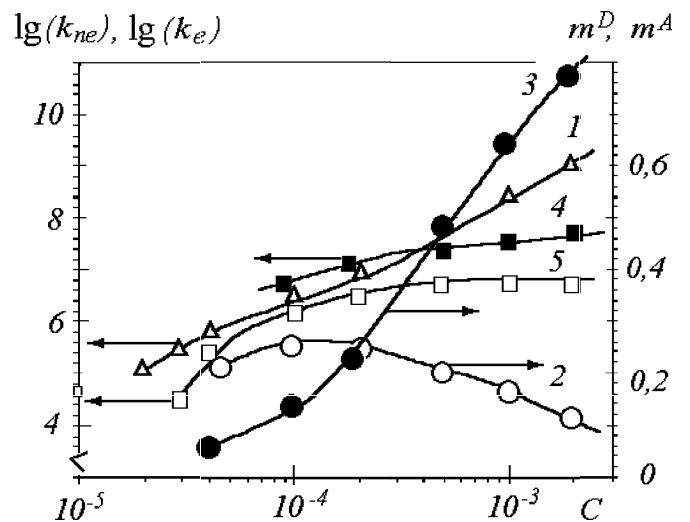


Рис. 1. Зависимости k_{ne} (1), m^D (2), m^A (3), k_e (4), построенные в предположении $B_0 = \text{const}$, и зависимость k_e (5), построенная с учетом концентрационного изменения квантового выхода люминесценции от концентрации Р6Ж в водном растворе

Скорость излучательного спонтанного переноса энергии возбуждения, обусловленного поглощением молекулами акцептора излучения люминесценции донора, характеризует константа скорости k_e [8]:

$$k_e = \frac{m B_0}{\tau_0},$$

где m — доля излучения люминесценции донора, поглощенная акцептором, в качестве которого могут выступать как мономерные молекулы Р6Ж, так и его ассоциаты.

Была проведена оценка излучательного переноса энергии возбуждения по методике, описанной в ра-

боте [10]. Рассчитанные зависимости доли излучения люминесценции m^D для донорных (мономеров Р6Ж) молекул и m^A для акцепторов (ассоциатов Р6Ж) от концентрации C (соответственно кривые 2, 3) имеют разный характер: с ростом C величина m^A резко увеличивается, а m^D ведет себя немонотонно. При этом в исследованной области концентрации Р6Ж доля излучения люминесценции, поглощенная его мономерными молекулами, незначительна.

Константа скорости k_e (кривая 4 на рис. 1), характеризующая излучательный ПЭЭВ с мономерных молекул Р6Ж на его ассоциаты при концентрациях Р6Ж, превышающих 10^{-4} моль/л, практически не изменяется с ростом концентрации. В действительности же квантовый выход флуоресценции водного раствора Р6Ж при изменении его концентрации изменяется, поэтому реальная зависимость $k_e(C)$ будет иметь иной вид (кривая 5 на рис. 1). (Отметим, что кривая 4 на рис. 1 была получена в предположении того, что $B_0 = \text{const}$ при всех концентрациях красителя.) В области концентраций, меньших, чем 10^{-4} моль/л, происходит рост скоростей как излучательного, так и безызлучательного ПЭЭВ. При концентрациях $C \gg 10^{-4}$ моль/л наблюдается рост k_{ne} (кривая 1), в то время как k_e практически остается постоянной (кривая 5).

Накачка исследуемой системы, состоящей из мономеров и ассоциатов Р6Ж, осуществлялась излучением с длиной волны $\lambda = 347$ нм. При этом происходит одновременное поглощение энергии накачки как мономерными молекулами (донорами), так и ассоциированными молекулами (акцепторами). Кроме того, возбуждение акцепторов будет осуществляться еще и за счет ПЭЭВ с донора.

Спектр вынужденного излучения растворов красителя можно рассчитать, зная спектральные зависимости коэффициентов усиления активной среды $k_{am}(\lambda)$ и коэффициентов потерь $k_l(\lambda)$. Коэффициент усиления активной среды представляет собой сумму коэффициентов усиления первой и второй компонент этой среды (в нашем случае мономеров и ассоциатов) [10]:

$$k_{am}^1(\lambda) = n_1 \sigma_{am}^1(\lambda), \quad k_{am}^2(\lambda) = n_2 \sigma_{am}^2(\lambda),$$

где n_1, n_2 — населенности возбужденных компонентов раствора; $\sigma_{am}^1(\lambda), \sigma_{am}^2(\lambda)$ — соответствующие сечения усиления.

Значения $\sigma_{am}^i(\lambda)$ были определены по формуле [11]

$$\sigma_{am}^i = \frac{B_0}{8\pi\nu_i^2 \Delta\nu_i n^2 c \tau_0},$$

где ν — частота генерируемого излучения, $\Delta\nu$ — приведенная полуширина спектра флуоресценции, равная $\Delta\nu = \frac{1}{I_{\nu_{\text{gen}}}} \int_0^\infty I_\nu^{q\nu} d\nu$, где $I_\nu^{q\nu}$ — квантовая интенсивность флуоресценции в интервале $d\nu$, $I_{\nu_{\text{gen}}}$ — интенсивность излучения генерации на средней частоте генерации ν_{gen} .

Величины n_1 и n_2 определялись по аналогии с тем, как это сделано в работе [12], в стационарном приближении для моментов времени, соответствующих максимумам импульсов возбуждения:

$$n_1 = I_1 \tau_1^{ef}, \quad n_2 = I_2 \tau_2^{ef},$$

где I_1, I_2 — удельные плотности мощности возбуждающего излучения, поглощенные компонентами раствора; τ_1^{ef}, τ_2^{ef} — эффективные средние времена жизни возбужденных состояний компонентов раствора.

Спектральные зависимости коэффициента усиления k_{am} для водного раствора Р6Ж, состоящего из мономеров и ассоциатов (рис. 2, кривая 1) и коэффициента потерь на пропускание зеркала k_l (рис. 2, кривая 2), показывают, что условие генерации излучения $k_{am}(\lambda) \geq k_l(\lambda)$ выполняется в спектральной области $555 \div 630$ нм. Поэтому возможна генерация ассоциатов Р6Ж на длине волны ~ 610 нм. Как видно из рис. 2, доминирующий вклад в поток вынужденного излучения вносят мономеры.

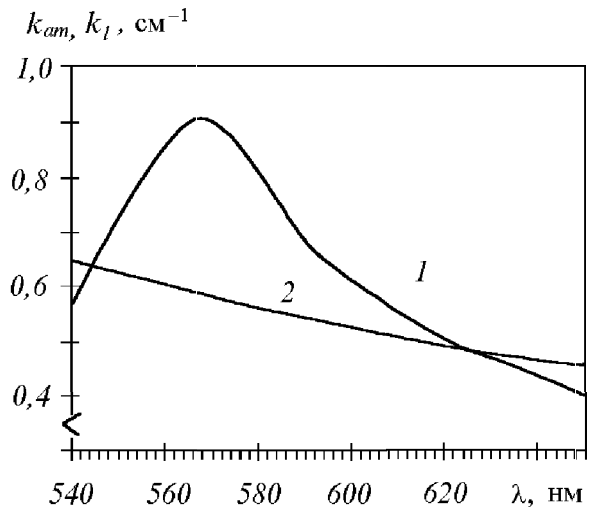


Рис. 2. Спектры коэффициента усиления k_{am} (1) и коэффициента потерь k_l (2) водного раствора Р6Ж

Генерационные характеристики водных растворов Р6Ж. Известно [8], что после достижения концентрации красителя в растворе, оптимальной для генерации излучения, дальнейшее увеличение концентрации должно приводить к падению кпд генерации. Однако при возрастании концентрации красителя увеличивается число ассоциированных молекул, которые, как это было показано выше, могут участвовать в формировании вынужденного излучения. В результате при увеличении концентрации молекул Р6Ж энергия генерации излучения мономерными молекулами будет уменьшаться, а энергия генерации излучения ассоциированными молекулами Р6Ж — увеличиваться. Конкуренция этих процессов должна сказываться на зависимости кпд генерации водного раствора Р6Ж от концентрации.

Результаты наших исследований показывают, что кпд генерации η водных растворов Р6Ж сложным образом зависит от концентрации красителя

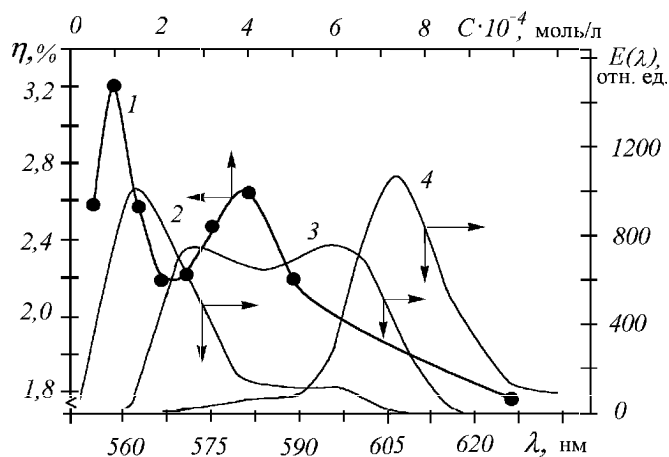


Рис. 3. Зависимость кпд генерации η (1) водного раствора Р6Ж от концентрации красителя и его спектры генерации $E(\lambda)$ при $C = 5 \cdot 10^{-5}$ (2), $2 \cdot 10^{-4}$ (3) и $5 \cdot 10^{-4}$ (4) моль/л ($T = 22.4^\circ\text{C}$)

(рис. 3, кривая 1). При малых концентрациях ($C < 10^{-4}$ моль/л), когда генерация излучения осуществляется мономерными молекулами Р6Ж, увеличение кпд связано с тривиальным эффектом — уменьшением потерь излучения накачки из-за неполного поглощения его раствором Р6Ж. При дальнейшем увеличении концентрации красителя ($C > 10^{-4}$ моль/л) рост числа ассоциатов в растворе приводит к уменьшению концентрации мономерных молекул Р6Ж, участвующих в процессе формирования вынужденного излучения. В результате в области концентраций $10^{-4} < C < 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л кпд генерации уменьшается.

На следующем характерном участке зависимости η от концентрации ($2 \cdot 10^{-4} \leq C \leq 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) происходит увеличение кпд генерации, что связано с участием в процессе формирования вынужденного излучения ассоциатов Р6Ж, которые возбуждаются за счет ПЭЭВ с мономерных молекул. В области $C > 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л по мере роста концентрации раствора кпд генерации падает вследствие уменьшения количества мономерных молекул и увеличения количества ассоциатов. Квантовый выход люминесценции ассоциатов ниже, чем для мономерных молекул. Кроме того, возбуждение ассоциатов за счет ПЭЭВ уменьшается. Все это приводит к уменьшению коэффициента усиления раствора и падению кпд генерации излучения.

Одновременно с этим резко изменяется и спектр генерации. При малых концентрациях красителя он состоит из одной коротковолновой полосы (рис. 3, кривая 2). По мере увеличения концентрации в спектре появляется дополнительная длинноволновая полоса. При этом в узком интервале $C \geq (1,5 \div 3) \cdot 10^{-4}$ моль/л спектр генерации оказывается двухполосным (пример приведен на рис. 3 — кривая 3). При дальнейшем увеличении концентрации красителя интенсивность коротковолновой полосы уменьшается. При $C \geq (4 \div 5) \cdot 10^{-4}$ моль/л эта полоса пропадает. Длинноволновая полоса появляется в спектре при концентрациях $C \geq 10^{-4}$ моль/л

(кривая 4 на рис. 3 — спектр генерации раствора с $C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Участие ассоциатов Р6Ж в формировании длинноволновой полосы спектра генерации могут подтвердить эксперименты с меняющимся количеством ассоциатов при неизменной концентрации красителя, например, при нагревании раствора.

В качестве примера на рис. 4 приведены полученные экспериментально зависимости доли мономеров X в растворе (кривая 1) и отношения энергии генерации на длине волны ассоциатов E_A и мономеров E_M от температуры (кривая 2). Видно, что при нагревании раствора доля мономеров в растворе увеличивается от ~ 0.55 до 0.8 (кривая 1). При этом отношение E_A/E_M уменьшается (кривая 2), что подтверждает предположение о том, что длинноволновая полоса в спектре генерации водного раствора Р6Ж при комнатной температуре обязана излучению ассоциатов.

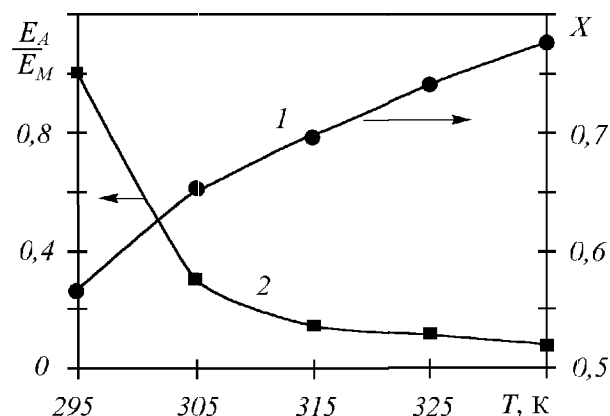


Рис. 4. Зависимости доли мономеров X в водном растворе Р6Ж (1) и отношения E_A/E_M (2) от температуры T

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при малых концентрациях Р6Ж образование его ассоциатов приводит к уменьшению числа активных мономерных молекул, участвующих в процессе формирования вынужденного излучения, в результате чего наблюдается уменьшение кпд генерации излучения при неизменности его спектральных характеристик. Следовательно, ассоциаты Р6Ж при их малой концентрации выступают как тушители возбуждения. Когда концентрация ассоциатов Р6Ж сравнивается с концентрацией мономерных молекул ($C = 1.5 \cdot 10^{-4} \div 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л), ассоциаты начинают конкурировать с мономерами в процессах формирования вынужденного излучения. Спектр генерации становится двухполосным, в нем появляется полоса ассоциатов Р6Ж с $\lambda = 595 \div 610$ нм, кпд генерации возрастает. При $C > 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается только длинноволновое излучение ассоциатов, кпд генерации уменьшается из-за уменьшения коэффициента усиления ассоциатов, существенный вклад в который вносит перенос энергии электронного возбуждения с мономерных молекул красителя.

Литература

1. Смольская Т.И., Жуковская А.И., Рубинов А.Н. // Журн. прикл. спектр. 1972. **14**, № 5. С. 775.
2. Смирнов В.С., Забиякин Ю.Е., Бахшиев Н.Г. // Опт. и спектр. 1975. **38**, № 3. С. 591.
3. Южаков В.И., Салецкий А.М., Ужинов Б.М., Примак В.И. // Журн. физ. химии. 1985. **59**, № 7. С. 1664.
4. Салецкий А.М., Южаков В.И. // Квант. электроника. 1985. **12**, № 2. С. 294.
5. Chin S.I., Leclerc L., Bedard G. // Opt. Comm. 1972. **6**, No. 3. P. 264.
6. Акимов А.И., Баранов А.Н., Левишин Л.В., Салецкий А.М. // Журн. прикл. спектр. 1996. **63**, № 2. С. 236.
7. Левишин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. Т. 1. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1994.
8. Левишин Л.В., Салецкий А.М. Лазеры на основе сложных органических соединений. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1992.
9. Левишин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1989.
10. Левин М.Б., Рева М.Г., Родченкова В.В., Ужинов Б.М. // Квант. электроника. 1986. **13**, № 6. С. 1272.
11. Лазеры на красителях / Под ред. В.П. Шефера. М.: Мир, 1976.
12. Акимов А.И., Королькова Н.В., Курохтин Н.В. и др. // Квант. электроника. 1988. **15**, № 5. С. 989.

Поступила в редакцию
05.07.00

АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 534.222

ГЕНЕРАЦИЯ И ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СДВИГОВЫХ ВОЛН В РЕЗИНОПОДОБНОЙ СРЕДЕ С ПОМОЩЬЮ СФОКУСИРОВАННОГО УЛЬТРАЗВУКА

В. Г. Андреев, А. В. Ведерников

(кафедра акустики)

E-mail: andreev@acs366b.phys.msu.su

Предложена и реализована схема возбуждения и регистрации волн сдвига в резиноподобных средах с помощью ультразвука (УЗ). Сдвиговая волна возбуждалась в образце при поглощении мощного сфокусированного УЗ-импульса субмиллисекундной длительности. Профиль возникающей сдвиговой волны и скорость ее распространения определялись с помощью фокусирующего преобразователя по смещению микрочастицы, увлекаемой сдвиговой волной. Измеренная величина скорости сдвиговой волны согласуется с рассчитанной с учетом модуля сдвига, определенного независимым методом.

Введение

Упругость мягких биологических тканей с патологическими изменениями и упругость здоровых тканей существенно отличаются: сдвиговые модули упругости для многих опухолей в десятки раз выше [1]. Поэтому разработка методов визуализации распределения модуля упругости в биологических тканях является одним из актуальных и бурно развивающихся направлений медицинской диагностики.

В настоящее время можно выделить несколько основных подходов в решении указанной проблемы. В работах [1, 2] предложен метод визуализации упругих свойств по регистрации амплитуды установившихся колебаний внутри образца. Колебания возбуждаются на поверхности образца механическим вибратором, а амплитуда колебаний внутри объекта измеряется при помощи УЗ-преобразователя по доплеровскому сдвигу частоты. Основным недостатком данного метода является существенное влияние собственных мод образца на результаты измерений. В методе, названном авторами «эластография» [3, 4],

области с упругой неоднородностью детектируются по отличию деформации этой области при приложении механической нагрузки от деформации однородной среды. Для выявления отличий в деформации объекта используется стандартная аппаратура УЗ-диагностики.

В статье [5] представлен новый метод визуализации упругих свойств среды при помощи сдвиговых волн. Предложенная схема позволяет локализовать деформацию в очень малом объеме среды, используя дистанционный метод генерации сдвиговой волны с помощью модулированной продольной УЗ-волны. Акустическая волна, распространяясь в поглощающей среде, в частности в биологической ткани, передает ей свой импульс. В этом случае область звукопоглощения становится источником распространяющихся упругих возмущений, в том числе и волн сдвига. Возбуждение волн сдвига происходит наиболее эффективно в областях высоких градиентов интенсивности продольной волны. Указанная ситуация имеет место в области перетяжки сфокусированного акустического пучка, поперечный размер