

Ю. С. Чилингарян и Р. В. Миртчян

Исследование просветления некоторых фототропных веществ

(Представлено чл.-корр. М. Л. Тер-Микаеляном 25/IV 1966)

Экспериментально исследована зависимость пропускания растворов фталоцианина ванадия и криптоцианина от интенсивности падающего излучения.

Сопоставлением теоретической кривой зависимости пропускания фототропных веществ от интенсивности падающего излучения с экспериментальной определена сумма вероятностей всех возможных переходов с возбужденного уровня фототропного вещества.

В настоящее время имеется ряд работ (1-3), в которых в качестве затворов для оптических квантовых генераторов (ОКГ) с чрезвычайно коротким фронтом включения (10^{-9} сек.) применяются растворы фталоцианинов некоторых металлов и криптоцианина. Эти вещества обладают резонансным поглощением на частоте излучения рубинового ОКГ и проявляют зависимость коэффициента поглощения от интенсивности проходящего через них излучения (4) (т. е. просветляются). Вопросам кинетики процессов, протекающих в ОКГ с такими затворами, посвящена работа А. Л. Микаэляна и других.

Нами исследовалось просветление растворов фталоцианина ванадия и криптоцианина в зависимости от интенсивности падающего излучения. Использование различных растворителей приводит к изменению ширины полос поглощения этих молекул и смещению максимумов этих полос (фиг. 1), вследствие чего меняется поперечник поглощения. Например для криптоцианина, растворенного в эталоне $\varepsilon = 8,8 \cdot 10^{-16}$ см², для криптоцианина в нитробензоле $\sigma = 6,0 \cdot 10^{-16}$ см.

На фиг. 2 приведена схема экспериментальной установки. Луч от ОКГ с модулируемой добротностью 1 проходит через исследуемое вещество 2 и энергия измеряется с помощью калориметра 5. Одновременно определяется энергия падающего на вещество излучения с помощью калориметра 4. Ячейка 3 служит для учета потерь на отражение. Плотность мощности ОКГ с модулируемой добротностью варьировалась в области 1-30 мвт/см². Введем параметр

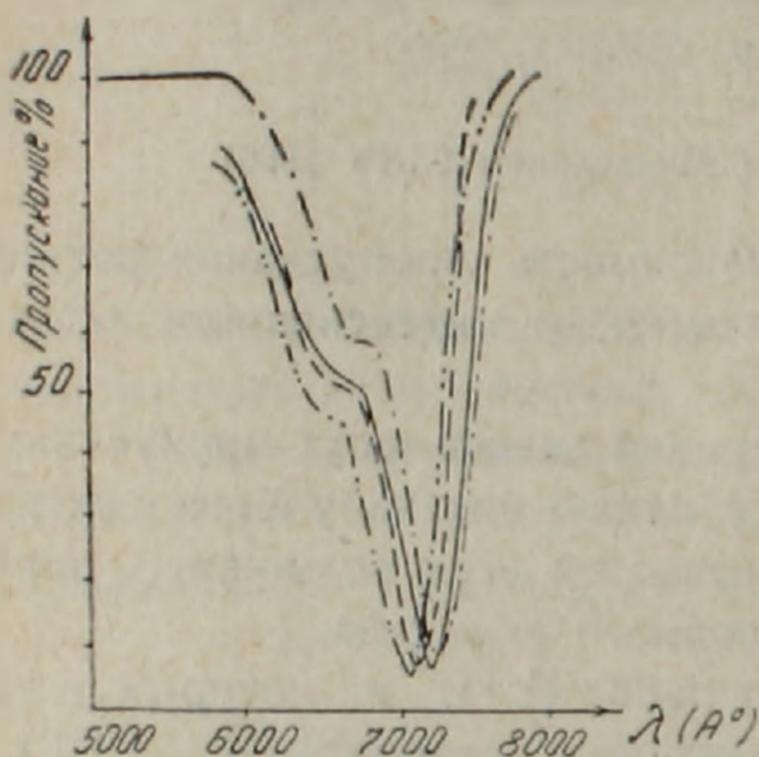
$$\eta = 1 + \frac{\ln \frac{I}{I_0}}{(\sigma n_0 + \beta) l},$$

где n_0 — число молекул в единице объема, β — коэффициент поглощения, характеризующий нерезонансные потери, l — толщина слоя среды, через который проходит излучение. Принимаемые им значения полностью характеризуют процесс просветления, а именно значение $\eta = 0$ соответствует обычному поглощению, описываемому формулой

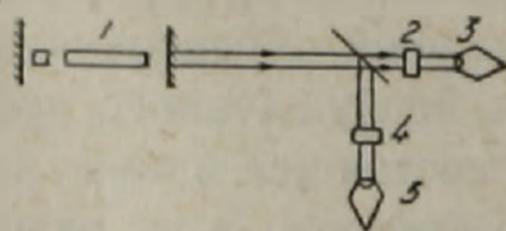
$$\ln \frac{I}{I_0} = -\sigma n_0 l.$$

При $I = I_0$ (случай полного просветления) $\eta = 1$. Таким образом значения $0 < \eta \leq 1$ показывают степень просветления исследуемого вещества.

На фиг. 3 отложены значения η в функции от падающей интенсивности для исследованных веществ.



Фиг. 1. Спектры поглощения криптоцианина: ····· в ацетоне; — — в этаноле; — в пиридине; — · — в нитробензоле.



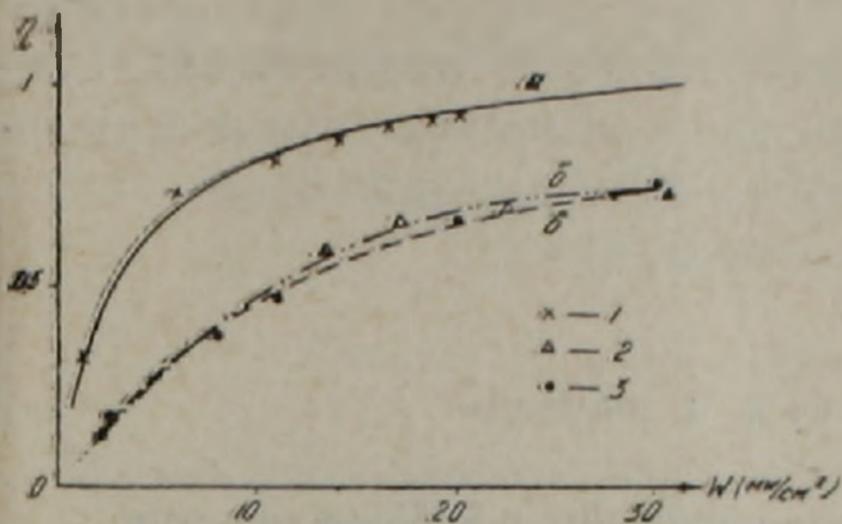
Фиг. 2. Схема экспериментальной установки.

Полученные экспериментальные значения для η не доходят до нуля. При 2 мгвт/см^2 для криптоцианина растворенного в нитробензоле $\eta = 0,13$, для фталоцианина растворенного в нитробензоле $\eta = 0,41$. Как видно из кривых, η изменяется довольно быстро при изменении интенсивности лазерного излучения в области $2-10 \text{ мгвт/см}^2$, а начиная с 10 мгвт/см^2 с увеличением интенсивности η изменяется довольно медленно. Для фталоцианина в нитробензоле при изменении плотности излучения от 2 до 10 мгвт/см^2 η изменяется от 0,41 до 0,82, а в области $10-20 \text{ мгвт/см}^2$ η изменяется от 0,82 до 0,92. Для криптоцианина в нитробензоле, параметр быстро растет в области $2-18 \text{ мгвт/см}^2$ (η растет от 0,13 до 0,63), а в области $18-30 \text{ мгвт/см}^2$ η изменяется медленнее (0,65—0,75).

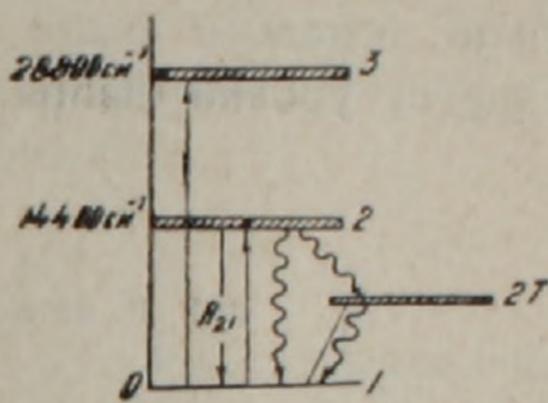
Как видно из полученных данных наименьшими потерями обладает фталоцианин в нитробензоле. Уже при 22 мгвт/см^2 $\eta = 0,94$. Следовательно, из исследованных веществ в качестве модулятора добротности в ОКГ наиболее целесообразно употреблять фталоцианин в нитробензоле для получения как больших, так и малых мощностей.

Нерезонансные потери в процессе достижения больших степеней просветления не играют существенной роли, так как измерение β для различных растворителей показало, что его значение не превосходит $0,004 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, потери должны определяться переходами с возбужденного уровня 2 на другие. В качестве примера просветляющегося вещества на фиг. 4 приведена схема основных энергетических уровней молекулы фталоцианина ванадия. Слева для сравнения отложена частота излучения рубинового ОКГ ν_R .



Фиг. 3. Зависимость степени просветления от плотности падающего излучения. Экспериментальные точки для: 1 — ванадиевого фталоцианина в нитробензоле; 2 — криптоцианина в этаноле; 3 — криптоцианина в нитробензоле.



Фиг. 4. Схема уровней молекулы фталоцианина ванадия: 1 и 3 синглетные полосы поглощения в красной и фиолетовой областях спектра, 2 T триплетный уровень.

Оценим какие переходы являются определяющими в процессе просветления. Для этого определим сумму вероятностей всех возможных переходов с возбужденного уровня фототропного вещества.

Используя уравнение баланса в стационарном режиме, можно получить выражение, описывающее изменение интенсивности падающего излучения при его прохождении через фототропное вещество.

$$I = -\frac{1}{\sigma n_0} \ln \frac{I}{I_0} - \frac{2\tau}{n_0} (I - I_0).$$

Здесь нерезонансные потери из-за их малости не учтены.

$\frac{1}{\tau}$ — сумма вероятностей всех возможных переходов с уровня 2 на другие.

Используя приведенное выше выражение, можно построить теоретические кривые для η в функции от I_0 (кривые а, б, в на фиг. 3).

τ подбирается таким образом, чтобы имелось хорошее совпадение теоретических и экспериментальных значений. Хорошее совпадение наблюдается для фталоцианина ванадия, растворенного в нитробензоле при $\tau = 1,8 \cdot 10^{-10}$ сек. (кривая а), для криптоцианина в этаноле при $\tau = 3,2 \cdot 10^{-11}$ сек. (кривая б) и для криптоцианина в нитробензоле при $\tau = 4,0 \cdot 10^{-11}$ сек. (кривая в).

Из теоретических кривых получены также значения для начала просветления. Просветление начинается при $8 \cdot 10^4$ *вт см²* для фталоцианина в нитробензоле ($\eta = 0,01$). Для криптоцианина, растворенного в нитробензоле и в этаноле, начало просветления наблюдается при $4 \cdot 10^5$ *вт/см²* ($\eta = 0,02$).

Известно, что спонтанное время жизни для этих веществ порядка 10^{-8} сек. Сравнения данных эффективных времен со спонтанным временем перехода 2—1 показывают, что потери за счет спонтанного излучения составляют примерно $10^{-2} - 10^{-3}$ часть от всех потерь и поэтому не являются определяющими в процессе просветления. Следовательно, основной вклад в потери дают безизлучательные переходы на другие уровни (например 2—3, 2—2T и другие).

ՀԱՒ. Ա. ՉԻԼԻՆԳԱՆԻԱՆ ԵՎ Ռ. Վ. ԽԿՐՏՉՅԱՆ

Մի Բանի ֆոտոտորոպ նյութերի լուսաթափանցման հետազոտումը

Հետազոտվում է ֆոտոտորոպ նյութերի լուսաթափանցելիությունը, կախված մոդուլացված բարորակությամբ ՕՔԴ-ի ճառագայթման ինտենսիվությունից:

Հնկնող լույսի ինտենսիվությունից կախված լուսաթափանցման աստիճանի տեսական և փորձնական արդյունքների համեմատությունից որոշված է ֆոտոտորոպ նյութերում գրգռված մակարդակից բոլոր ներափոր անցումների հավանականությունների դումարը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ П. П. Сорокин, И. И. Луцци, И. Р. Ланкард, Г. М. Петтит, IBM Journ., 8, 182 (1964). ² П. Кафилас, Дж. И. Мастерс, Е. М. Е. Мюррей, J. Appl. Phys. 35, 2349 (1964). ³ Б. Г. Соффер, J. Appl. Phys., Letters, 4, 175, (1964). ⁴ Дж. А. Армстронг, IBM, J. Appl. Phys., vol. 36.