

ISSN 0021-3411

ИЗВЕСТИЯ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ФИЗИКА

ФИЗИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ И ТЕОРИЯ ПОЛЯ

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

ФИЗИКА МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

КВАНТОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

ФИЗИКА ПЛАЗМЫ

3·2007

ИЗДАНИЕ
ТОМСКОГО ГОСУНИВЕРСИТЕТА

УДК 535:530.182

Ю. П. МЕШАЛКИН*, В. А. СВЕТЛИЧНЫЙ**, И. Н. ЛАПИН**

АНТИСТОКОВА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ТИТАН-САФИРОВОМ ЛАЗЕРОМ¹

Впервые изучена флуоресценция симметричных полиметиновых красителей ($\lambda_{\text{полл}}^{\text{max}} \approx 700$ нм) в растворах при антистоксовом возбуждении непрерывным излучением титан-сапфирового лазера (781 нм). Для исследования был выбран ряд из шести соединений, близких по строению и спектрально-люминесцентным свойствам. Показано, что при увеличении концентрации красителей до 10^{-3} М в спектрах флуоресценции растворов исследованных молекул, кроме антистоксовой компоненты, появляется стоксова компонента с максимумом в области 820 нм, отнесенная, предположительно, к *H*-агрегатам исходных красителей. Получены зависимости интенсивности антистоксовой и стоксовой компонент от мощности возбуждающего излучения, подтверждающие линейный характер возбуждения. На примере ксантеновых и полиметиновых красителей обсуждена проблема использования органических флуорофоров для антистокова лазерного охлаждения, а также другие возможные применения антистоксовой флуоресценции.

Введение

Антистокова флуоресценция красителей основана на переводе части колебательной энергии основного состояния молекулы в излучение [1].

С момента обнаружения антистоксовой флуоресценции красителей основное внимание уделялось двум моментам: дискутировалась возможность изменения квантового выхода флуоресценции при антистоксовом возбуждении, и в частности возможность превышения квантовым выходом флуоресценции 100% [2, 3], а также рассматривалась возможность использования антистоксовой флуоресценции для охлаждения [4]. После многочисленных дискуссий, обсуждавших термодинамические аспекты антистоксовой флуоресценции, физический механизм охлаждения среды при антистоксовом возбуждении стал понятен, и развернулся поиск веществ с эффективной антистоксовой флуоресценцией. Наилучшие результаты по лазерному охлаждению твердых тел (более чем на 50 °С от комнатной температуры) были получены при использовании стекол, легированных редкоземельными ионами [5].

В первых экспериментах по антистоксовому охлаждению растворов органических соединений использовались ксантеновые красители – родамин 6G и родамин 101 [6–8]. На их основе предполагалось разработать способы лазерного охлаждения сверхмалых (нанолитровых) объемов жидкостей. В качестве источника возбуждения использовался лазер на красителях с длиной волны 634 нм, со средней мощностью 350 мВт. При облучении в течение 4 часов раствор красителя охлаждался всего на 3 К [7, 8]. Очевидно, что подобные охлаждающие системы нельзя считать высокоэффективными. Для дальнейшего развития антистокова лазерного охлаждения жидкостей на основе органических красителей, а также для других потенциальных применений этого интересного фотофизического явления необходим поиск новых соединений с эффективной антистоксовой флуоресценцией в различных областях спектра.

Из общих соображений следует, что эффективность охлаждения красителей равна [9]

$$\eta = \frac{\lambda_{\text{возб}}}{\lambda_{\text{фл.а}}} \eta_{\text{фл}} - 1, \quad (1)$$

где $\lambda_{\text{возб}}$ – длина волны возбуждения; $\lambda_{\text{фл.а}}$ – длина волны, соответствующая средней энергии фотона антистоксовой флуоресценции; $\eta_{\text{фл}}$ – квантовый выход флуоресценции.

Позднее было предложено добавить в выражение (1) отрицательный член, характеризующий безызлучательные потери в среде $A_{\text{бес}} / A_{\text{полл}}$ (помимо безызлучательных потерь внутри молекулы, определяемых квантовым выходом флуоресценции), где $A_{\text{бес}}$ характеризует паразитное поглоще-

¹ Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 07-02-00155-а) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы 2006–2008 гг.» (проект РНП.2.1.1.2534).

ние излучения антистоксовой флуоресценции, возникающее вследствие безызлучательных переходов примесей, растворителя и невозбужденных молекул красителя (реабсорбция), а $A_{\text{полг}}$ – поглощение молекулами красителя излучения внешнего источника возбуждения.

На основании выражения (1) можно сформулировать некоторые общие требования к красителям с антистоксовой флуоресценцией, которые представляют интерес применительно к лазерным рефрижераторам.

Красители должны быть тем более эффективны в охлаждающих системах, чем больше разность длин волн максимума флуоресценции и длины волны возбуждения. Вместе с тем увеличивать длину волны возбуждения до бесконечности нельзя, так как при этом значительно уменьшается поглощательная способность. У красителей существует так называемая «красная граница» возбуждающего излучения [10]. Если длина волны возбуждающего излучения будет больше «красной границы», которая на 150–200 нм выше максимума полосы поглощения, то антистоксова флуоресценция возбуждаться не будет. Таким образом, должен существовать оптимум по длинам волн возбуждения.

Красители должны иметь максимально высокий квантовый выход флуоресценции. В этом случае безызлучательная релаксация из возбужденного состояния, преобразующая энергию возбуждения в тепло, будет минимальной. При этом предполагается, что константы скоростей безызлучательной релаксации первого возбужденного синглетного состояния не зависят от способа возбуждения – в полосу поглощения (стоксова флуоресценция) или в длинноволновый край поглощения (антистоксова флуоресценция), т.е. квантовый выход стоксовой флуоресценции равен квантовому выходу антистоксовой флуоресценции (очевидно, что энергетический выход выше у антистоксовой флуоресценции).

При разработке лазерных рефрижераторов на антистоксовых красителях необходимо также выбрать оптимальную мощность возбуждения. К настоящему времени зависимости интенсивности антистоксовой флуоресценции красителей от мощности возбуждения не исследовались, и они, из общих соображений, считаются линейными.

Важным вопросом является выбор оптимальной концентрации красителя. Нужно учесть возможность появления стоксовой компоненты в излучении при высоких концентрациях красителей, в результате образования длинноволновых агрегатов.

В последнее время синтезировано много новых классов красителей с различными спектрально-люминесцентными свойствами. Однако антистоксова флуоресценция этих красителей не изучалась, хотя среди них, возможно, и есть потенциальные кандидаты для лазерного охлаждения.

Стоит также отметить, что не все красители обладают антистоксовой флуоресценцией, однако до настоящего времени исследований закономерности изменения антистоксовой флуоресценции красителей в зависимости от строения и межмолекулярных взаимодействий (влияния растворителя) не проводилось.

Целью настоящей работы было экспериментальное исследование флуоресценции растворов шести симметричных полиметиновых красителей (ПК) при антистоксовом возбуждении непрерывным излучением титан-сапфирового лазера – не изученного ранее при антистоксовом возбуждении класса органических молекул, а также обсуждение перспектив использования антистоксовой флуоресценции красителей для лазерного охлаждения.

Эксперимент

В работе использовались растворы полиметиновых (цианиновых) красителей, синтезированных в НПФ «Альфа Аконики» (г. Долгопрудный) в 1-метил-2-пирролидоне (МП) в концентрации 10^{-4} – 10^{-3} М. Структурные формулы исследуемых ПК представлены на рис. 1. Все молекулы являются ионными красителями, имеют близкую структуру и отличаются только концевыми заместителями и противоионами. Однако эти заместители не участвуют в образовании основной длинноволновой полосы поглощения и полосы флуоресценции красителей и влияют в основном на растворимость соединений. Красители – 823 и 792 – совпадают по молекулярной структуре, но отличаются способом синтеза.

Исследованные соединения отличаются интенсивной ($\epsilon = 1,8$ – $2,1 \cdot 10^5$ л/(моль·см)) узкой длинноволновой полосой поглощения и малым стоксовым сдвигом. Флуоресцируют с квантовым выходом 10–15% (этанол, диметилсульфоксид) [11]. Способны генерировать вынужденное излучение при возбуждении излучением ХеСl*–лазера (308 нм) и второй гармоники Nd–YAG–лазера

(532 нм) с эффективностью до 11 и 4,4% соответственно [11]. Низкая эффективность генерации исследованных ПК при возбуждении излучением второй гармоники Nd-YAG-лазера обусловлена слабым поглощением в этой спектральной области (рис. 2). Данные красители имеют интенсивное $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощение в видимой области спектра [12], что позволяет использовать их в качестве эффективных ограничителей мощности импульсного лазерного излучения [11, 12].

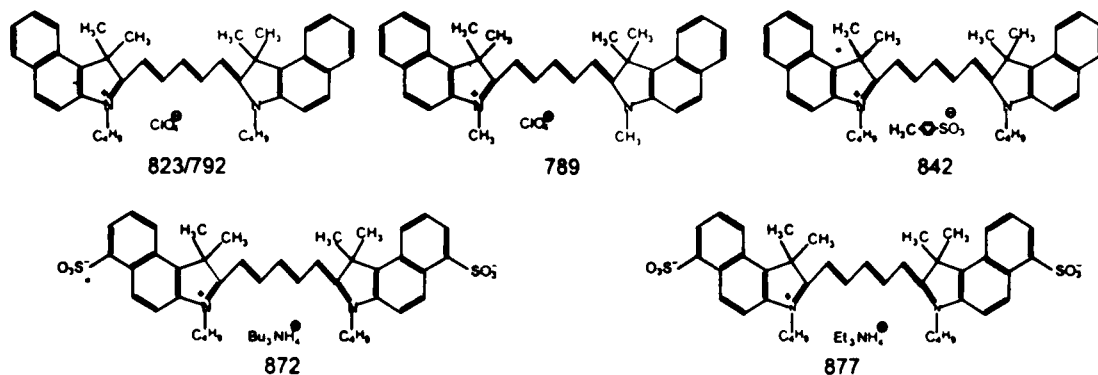


Рис. 1. Структурные формулы исследованных молекул

Линейные спектрально-люминесцентные характеристики растворов ПК исследовались на спектрофлуориметре CM2203 (ЗАО «Солар», г. Минск). Максимум длинноволновых полос поглощения исследованных красителей в МП лежит в спектральной области $\lambda_{\text{погл}}^{\text{max}} = 692\text{--}700$ нм. Красители 789, 792, 823, 842 поглощают и флуоресцируют на 6–8 нм короче, чем красители 872 и 877, отличающиеся наличием в структуре молекул сульфогрупп. На рис. 2 представлены спектр поглощения и флуоресценции при возбуждении в полосу поглощения красителя 823 в МП. Максимум полосы поглощения 823 в МП составил 694 нм, а флуоресценции – 719 нм (для растворов с концентрацией 10^{-4} М). Остальные красители имеют аналогичные спектры. Как видно из рис. 2, спектры поглощения и флуоресценции ПК сильно перекрываются. Поэтому увеличение концентрации красителей в растворе приводит к длинноволновому сдвигу максимума полосы флуоресценции за счет реабсорбции.

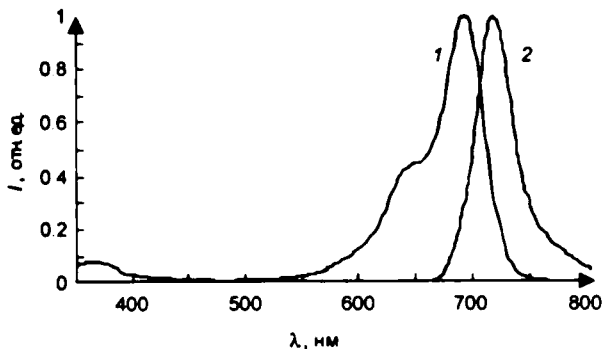


Рис. 2. Спектр поглощения (кр. 1) и флуоресценции (кр. 2) ПК 823

Для возбуждения антистоксовой флуоресценции красителей использовался титан-сапфировый лазер FemtoMed («Техноскан», г. Новосибирск) с накачкой аргоновым лазером INVERsia Ar-5-150 («Инверсия», г. Новосибирск). При мощности непрерывного одномодового излучения аргонового лазера накачки – 5,5 Вт (на всех сине-зеленых линиях) титан-сапфировый лазер генерировал излучение с длиной волны 781 нм, со средней мощностью 200–220 мВт в непрерывном режиме. После оптической системы максимальная мощность излучения, попадающая на кювету с исследуемым раствором, составляла 160 мВт, при этом максимальная плотность мощности в фокальной плоскости линзы составляла менее 60 кВт/см^2 .

Для изменения средней мощности излучения в широком динамическом диапазоне использовалась призма Глана. Мощность излучения титан-сапфирового лазера измерялась четырехзондовым калориметрическим измерителем LP-905 фирмы «Техноскан». После призмы Глана излучение титан-сапфирового лазера фокусировалось длиннофокусной сферической линзой ($F = 140$ мм) в кварцевую кювету толщиной 10 мм с исследуемым раствором.

Спектры лазерно-индуцированной флуоресценции регистрировались оптическим анализатором «Мираж» на основе линейки фотодиодов ILX511A «Sony» (2048 элементов) без охлаждения

(совместная разработка «Ангстрем», г. Новосибирск и ГУ НИИ физиологии СО РАМН, г. Новосибирск) с оптоволоконным вводом. Оптическое волокно анализатора диаметром 125 мкм располагалось перпендикулярно треку флуоресценции и юстировалось по максимальному сигналу излучения.

Результаты и обсуждение

Спектральные характеристики антистоксовой флуоресценции

На рис. 3, *а* представлены спектры излучения красителя 823 в концентрации 10^{-4} М при возбуждении непрерывным излучением титан-сапфирового лазера. В спектре излучения наблюдается антистоксова флуоресценция, максимум которой сдвинут на 57 нм в коротковолновую область по отношению к узкой полосе излучения титан-сапфирового лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 781$ нм). Аналогичные спектры наблюдались для остальных красителей. Спектры флуоресценции растворов красителей одинаковой концентрации при антистоксовом возбуждении соответствуют обычным спектрам флуоресценции (см. рис. 2), зарегистрированным на спектрофлуориметре СМ2203 при возбуждении в максимум полосы поглощения красителя. Небольшой длинноволновый сдвиг (3–5 нм) максимумов полос антистоксовой флуоресценции, вероятно, связан с различной геометрией возбуждения и регистрации флуоресценции при возбуждении лазером и лампой спектрофлуориметра СМ2203 (различным влиянием реабсорбции).

С ростом концентрации красителя до 10^{-3} М в спектре флуоресценции ПК, кроме антистоксовой компоненты с длиной волны 730 нм, наблюдаются и стоксова компонента с длиной волны 820 нм (рис. 3, *б*). Известно, что полиметиновые (цианиновые) красители достаточно легко могут образовывать агрегаты различного строения [13, 14]. Красители аналогичного строения в различных условиях (растворитель, температурный режим, геометрия среды) могут образовывать как *J*-, так и *H*-агрегаты. *J*-агрегаты легко обнаруживаются по увеличению интенсивности полосы поглощения раствора и ее сдвигу в красную область спектра, а также по уменьшению интенсивности флуоресценции. Известны работы по исследованию флуоресценции *J*-агрегатов цианиновых (полиметиновых) красителей [15].

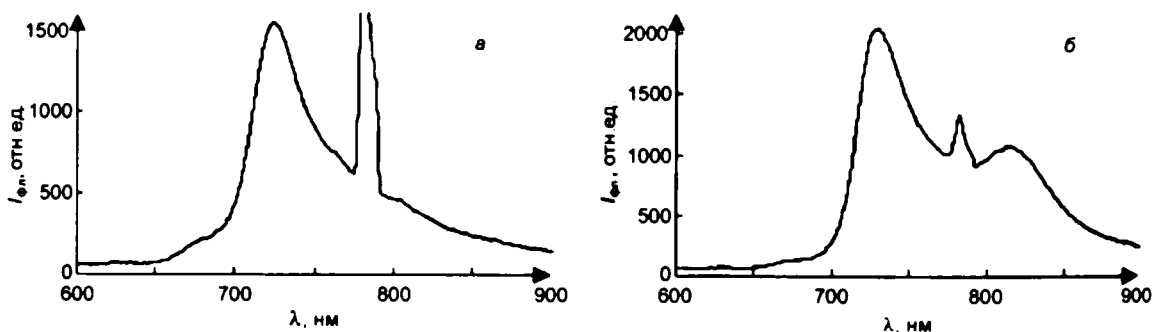


Рис. 3. Спектр флуоресценции ПК при возбуждении непрерывным излучением титан-сапфирового лазера: *а* – ПК823, 10^{-4} М; *б* – ПК792, 10^{-3} М

Присутствие в растворе небольшого количества *H*-агрегатов обнаружить достаточно трудно, поскольку они почти не проявляются в спектре поглощения и флуоресценции на фоне поглощения и флуоресценции мономеров исходного красителя. Так, при возбуждении в полосу поглощения спектр излучения растворов исследуемых красителей в концентрации 10^{-3} М близок к спектру, приведенному на рис. 2 для раствора с концентрацией 10^{-4} М с небольшим (до 10 нм) длинноволновым сдвигом полосы за счет реабсорбции. На фоне интенсивной флуоресценции молекул ПК флуоресценция *H*-агрегатов не проявляется. При возбуждении растворов исследуемых ПК излучением титан-сапфирового лазера интенсивность антистоксовой флуоресценции молекул ПК мала, что позволяет наблюдать обычную стоксовую флуоресценцию *H*-агрегатов, вероятно присутствующих в растворе при большой концентрации красителя.

Зависимость интенсивности излучения ПК от мощности возбуждающего излучения

На рис. 4 приведены зависимости интенсивности флуоресценции двух из исследуемых красителей от мощности возбуждения.

Кривая 1 соответствует зависимости интенсивности антистоксовой компоненты флуоресценции раствора ПК 823 в концентрации 10^{-4} М на длине волны 720 нм от средней мощности излучения возбуждения. До средней мощности 100 мВт интенсивность антистоксовой флуоресценции линейно зависит от мощности непрерывного возбуждающего излучения, однако при мощности возбуждения больше 100 мВт наблюдается прекращение роста интенсивности антистоксовой флуоресценции. Это, по-видимому, связано с уменьшением населенности высоких колебательно-вращательных уровней основного электронного состояния ПК, которые в основном и участвуют в поглощении при антистоксовом возбуждении.

Кривые 2 и 3 на рис. 4 демонстрируют зависимости интенсивности излучения для стоксовой и антистоксовой компонент флуоресценции раствора ПК 792 при концентрации 10^{-3} М соответственно. Видно, что зависимости имеют линейный характер во всем диапазоне используемых в эксперименте мощностей возбуждающего излучения (до 160 мВт). Можно предположить, что при больших мощностях возбуждения будет достигнуто насыщение интенсивности антистоксовой флуоресценции в растворах исследуемых красителей и при концентрации 10^{-3} М.

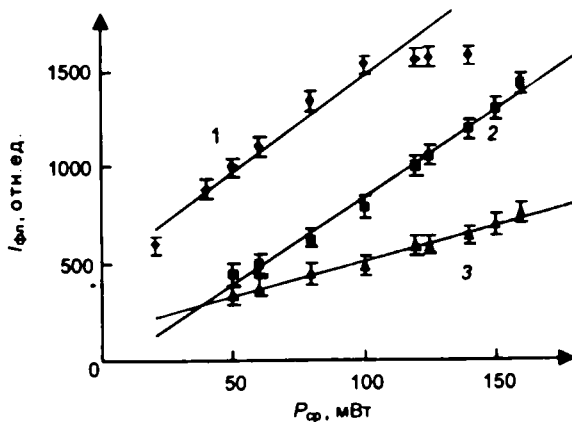


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции ПК от мощности возбуждения: кр. 1 – антистоксова компонента флуоресценции ПК 823 (720 нм); кр. 2 – антистоксова компонента флуоресценции ПК 792 (720 нм); кр. 3 – стоксова компонента флуоресценции ПК 792 (820 нм), концентрация $C = 10^{-4}$ М (кр. 1), 10^{-3} М (кр. 2, 3)

Влияние характеристик красителя и параметров эксперимента на возможность охлаждения сред на основе органических красителей

Рассмотрим влияние различных параметров на эффективность антистоксова охлаждения красителей. Несомненно, одним из самых важных параметров является квантовый выход флуоресценции. В экспериментах по антистоксову охлаждению красителя родамин-101 раствор красителя нагревался при возбуждении на длинах волн 583 и 605 нм и охлаждался при 620 и 634 нм [7, 8]. Соответствующие эффективности охлаждения, рассчитанные на основании выражения (1), при разных значениях квантового выхода флуоресценции приведены в табл. 1. Квантовый выход

Таблица 1

Эффективность охлаждения красителя родамин-101 при разных длинах волн возбуждения (λ) и разных квантовых выходах флуоресценции ($\eta_{фл.}$)

$\lambda_{возб.}$ нм	$\eta_{фл.}$			
	0,80	0,90	0,98	1,00
583	-0,216	-0,118	-0,040	-0,020
605	-0,187	-0,085	-0,004	0,017
620	-0,166	-0,062	0,021	0,042
634	-0,148	-0,041	0,044	0,066
640	-0,139	-0,032	0,054	0,076

флуоресценции родамина 101 в этаноле очень высок – около 0,98 [16]. Как следует из табл. 1, при таком значении квантового выхода эффективность охлаждения должна быть отрицательной, что и наблюдалось в эксперименте [6–8].

Стоит отметить, что имеется неопределенность со значениями квантовых выходов антистоксовой флуоресценции, что связано со значительными трудностями их измерения. В настоящее время считается, что квантовый выход флуоресценции при возбуждении в полосу поглощения и в длинноволновый край полосы поглощения остается неизменным. Однако достоверного экспериментального подтверждения этому нет.

Квантовый выход флуоресценции красителей измеряется для сильно разбавленных растворов при постоянной температуре. В экспериментах по антистоксову лазерному охлаждению изменяется температура и используются растворы красителей в большой концентрации, что также влияет на квантовый выход флуоресценции.

Кроме квантового выхода флуоресценции, как следует из формулы (1), на эффективность охлаждения влияет длина волны возбуждения. Ранее авторами было показано, что «красная граница» возбуждения антистоксовой флуоресценции может быть оценена как [10]

$$\lambda_{кр} = \frac{\lambda_{фл.а} \times \lambda_{погл}}{2\lambda_{погл} - \lambda_{фл.а}}, \quad (2)$$

где $\lambda_{погл}$ – длина волны максимума полосы поглощения.

Для красителя родамин-101 «красная граница» антистоксовой флуоресценции составляет 640 нм ($\lambda_{погл} = 558$ нм).

Таким образом, из приведенных в табл. 1 данных следует, что максимальная эффективность охлаждения красителя родамин-101 при возбуждении излучением с длиной волны, соответствующей «красной границе», даже в случае 100% квантового выхода флуоресценции не превышает 0,076. При этом следует учитывать, что эффективность поглощения на длине волны 640 нм чрезвычайно мала, и для достижения реального эффекта охлаждения требуется большая оптическая длина образца, что обычно достигается использованием многопроходных схем возбуждения.

У исследованных ПК квантовый выход флуоресценции в растворах в несколько раз ниже, чем у ксантеновых красителей (табл. 2), что по формальным признакам не позволяет рассматривать их в качестве сред для антистоксова охлаждения. Более того, проведенные нами и описанные выше исследования концентрационной зависимости антистоксовой флуоресценции показали, что при концентрации растворов ПК около 10^{-3} М появляется длинноволновое стоксово излучение в области 820 нм из-за поглощения *H*-агрегатов, что вносит дополнительные тепловые потери.

Таблица 2

Спектрально-люминесцентные характеристики и эффективность охлаждения полиметиновых красителей

Краситель	$\lambda_{погл}$, нм	$\lambda_{фл}$, нм	$\eta_{фл}$	$\lambda_{фл} - \lambda_{погл}$, см ⁻¹	$\lambda_{фл.а}$, нм	$\eta^*_{охл}$	$\eta_{охл}^{max}$
789	692	717	0,15	504	725	-0,838	0,077
792	694	719	0,15	500	724	-0,840	0,078
823	694	719	0,15	500	724	-0,838	0,078
842	694	719	0,15	500	726	-0,838	0,076
872	694	725	0,11	493	732	-0,883	0,067
877	700	725	0,09	493	733	-0,904	0,065

В табл. 2 приведены спектрально-люминесцентные характеристики исследованных молекул и рассчитанные реальные ($\eta_{охл}$) и предельные ($\eta_{охл}^{max}$) эффективности охлаждения ПК. Если бы при антистоксовом возбуждении квантовый выход антистоксовой флуоресценции полиметиновых красителей увеличивался и приближался к 1, то они были бы так же эффективны, как и родамин-101. В эксперименте мы наблюдаем нагрев растворов ПК, что сопровождается формированием тепловой линзы, на которой эффективно рассеивается возбуждающее излучение. Это может

быть косвенным подтверждением неизменности или, по крайней мере, слабой зависимости квантового выхода флуоресценции при стоковом и антистоксовом возбуждении. Как следует из выражения (1), термодинамическое равновесие в системе (отсутствие нагрева или охлаждения) должно наблюдаться при квантовом выходе флуоресценции около 0,92.

Заключение

В результате проведенных исследований антистоксовой флуоресценции полиметиновых красителей было показано:

1. Все исследованные полиметиновые красители в МП имеют интенсивную антистоксовую флуоресценцию при возбуждении непрерывным излучением титан-сапфирового лазера.

2. Форма полосы флуоресценции, ее спектральное положение и линейная зависимость интенсивности излучения от интенсивности возбуждающего сигнала соответствуют флуоресценции при обычном (стоксовом) возбуждении. При увеличении мощности возбуждающего излучения при $I_{\text{cp}} \geq 100$ мВт наблюдается насыщение интенсивности антистоксовой флуоресценции растворов ПК при концентрации 10^{-4} М.

3. При увеличении концентрации ПК в растворах до 10^{-3} М в спектре флуоресценции кроме антистоксовой компоненты появляется стоковая компонента, что, вероятно, связано с образованием в растворах излучающих *H*-агрегатов.

Полученные выше результаты будут полезны при планировании экспериментов по лазерному охлаждению красителей в плане выбора концентраций красителей, исключающих появление стоковых компонент, а также подбора мощности возбуждающего излучения с учетом возможного насыщения. На наш взгляд, также представляет интерес изучение возможности усиления и получения вынужденного излучения на антистоксовой флуоресценции. Решение этой задачи не только позволит получить фундаментальные знания, но и значительно увеличить эффективность антистоксова охлаждения.

Стоит отметить, что на сегодняшний день лазерное охлаждение – это наиболее изучаемая, но не единственная область применения антистоксовой флуоресценции. Красители могут, например, использоваться в качестве зондов с антистоксовой флуоресценцией в конфокальных микроскопах с возбуждением излучением титан-сапфирового лазера [17]. Поскольку при этом не требуется высокого квантового выхода флуоресценции флуорофора, как в случае лазерного охлаждения, исследованные полиметиновые красители могут быть использованы как антистоксовы флуоресцентные зонды в биологических системах.

Проведенные исследования также показали, что антистоксова флуоресценция может быть эффективным инструментом для спектроскопических исследований самих красителей, например обнаружения малых количеств флуоресцирующих агрегатов, которые не проявляются при стоковом возбуждении на фоне интенсивной флуоресценции отдельных молекул.

Представляет интерес проведение дальнейших исследований антистоксовой флуоресценции данных ПК в полимерных матрицах и средах, моделирующих биологические объекты, а также исследование влияния параметров возбуждающего излучения (мощности и длительности импульса) на характеристики антистоксовой флуоресценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pringsheim P. // *J. Phys. (Moscow)*. – 1946. – V. 10. – No. 6 – P. 495–498.
2. Vavilov S.J. // *Ibid.* – P. 499–502.
3. Jablonski A. // *Nature*. – 1933. – V. 131. – P. 839.
4. Ketskemety I. and Farkas E. // *Acta Phys. Chem.* – 1970. – V. 16. – P. 77.
5. Gosnell T.R. // *Optics Letters*. – 1999. – V. 24 – P. 1041–1043.
6. Zander C. and Drexhage K.H. // *Advances in Photochemistry* / Ed. D.C. Neckers, D.H. Volman, G. von Bönau. – N.Y.: Wiley, 1995. – V. 20. – P. 59–78.
7. Clark J.L. and Rumbles G. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 76. – P. 2037–2040.
8. Clark J.L., Miller P.F., and Rumbles G. // *J. Phys. Chem. A*. – 1998. – V. 102. – P. 4428–4437.
9. Петрушкин С.В., Самарцев В.В. // *Лазерное охлаждение твердых тел*. – М.: Физматлит, 2005. – 224 с.
10. Мешалкин Ю.П., Светличный В.А., Чуносова С.С. и др. // *Оптика атмосферы и океана*. – 2005. – Т. 18. – № 4. – С. 316–320.
11. Копылова Т.Н., Светличный В.А., Майер Г.В. и др. // *Квантовая электроника*. – 2003. – Т. 33. – № 11. – С. 967–974.
12. Светличный В.А., Светличная Н.Н., Синченко Е.И. и др. // *Оптика атмосферы и океана*. – 2003. – Т. 16. – № 8. – С. 747–750.