

Влияния перепоглощения и переизлучения на ВКР в полиметиновых красителях в многократно рассеивающих средах

В.П.Ящук, А.О.Комышан, А.П.Смалюк, О.А.Пригодюк, А.А.Ищенко, Л.А.Ольховик

Показано, что перепоглощение излучения люминесценции в области перекрытия его спектра со спектром поглощения и последующее переизлучение в длинноволновую область могут существенно влиять на процесс вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в полиметиновых красителях в многократно рассеивающих средах (МРС). Это обусловлено тем, что ВКР в этих средах протекает совместно с хаотической генерацией (ХГ), которая способствует его возникновению и образует с ВКР единый нелинейный процесс. Переизлучение в длинноволновую область спектра, которое усиливается в МРС, обуславливает длинноволновое смещение спектра ХГ и возникновение длинноволновой полосы ХГ, в которой впоследствии сосредотачивается основная энергия генерации. Это приводит к ослаблению или полному прекращению ВКР, если указанная полоса находится за пределами спектральной области локализации стоксовых линий. Поскольку данный процесс зависит от эффективности светорассеяния, концентрации красителя, температуры и интенсивности накачки, то существуют оптимальные значения этих параметров для наблюдения ВКР в МРС.

Ключевые слова: вынужденное комбинационное рассеяние, хаотическая генерация, органические красители, многократно рассеивающая среда, везикулярные пленки.

1. Введение

Впервые новые свойства многократно рассеивающих сред (МРС), проявляющиеся при наличии вынужденного излучения, были теоретически рассмотрены в работе [1]. Экспериментальные исследования начались с работы [2], где в концентрированной суспензии наночастиц двуокиси титана была получена так называемая хаотическая генерация (ХГ) в органическом красителе (родамин 640, перхлорат), которая привлекла внимание своими необычными свойствами. Излучение ХГ имеет сплошной спектр, без обычной модовой структуры, что обусловлено нерезонансным характером обратной связи, создаваемой многократным упругим рассеянием света. Это свойство является весьма привлекательным для спектроскопических применений, обусловленных обнаруженным в [3–6] совместным появлением вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) и ХГ в красителях в МРС. Оба эффекта в этих средах тесно переплетены и фактически образуют единый нелинейный процесс ВКР–ХГ. Его можно интерпретировать как особый случай активной спектроскопии комбинационного рассеяния, в котором одна из компонент двухчастотной накачки (излучение ХГ) образуется в самом образце и является немонахроматической. Из-за сплошного спектра этой компоненты ВКР проявляется на всех

стоксовых частотах, попадающих в пределы спектра ХГ. Это позволяет определять колебательный спектр молекул органических красителей в соответствующем спектральном диапазоне по спектрам их вторичного излучения в МРС [7].

Из природы явления вытекает [5, 6], что возникновение линий ВКР во вторичном излучении напрямую зависит от интенсивности излучения ХГ на соответствующих стоксовых частотах. В свою очередь, эта интенсивность зависит от параметров среды и накачки, которые влияют на спектр ХГ: концентрации красителя, эффективности светорассеяния, температуры и интенсивности накачки [6, 7]. Поэтому данные параметры могут существенно влиять на условия возникновения ВКР в МРС. Из общих соображений ясно, что для возникновения ВКР необходимо такое сочетание параметров, при котором спектр ХГ располагается в спектральной области локализации стоксовых линий красителя. Неудачное сочетание параметров, при котором спектр ХГ перемещается за пределы этой области, может сделать невозможным или существенно усложнить наблюдение ВКР. Из этого следует, что при использовании ВКР в красителях в МРС для исследования колебательного спектра их молекул важно изучить механизмы влияния указанных параметров на ВКР, что даст возможность целенаправленно искать их оптимальные значения.

Одним из механизмов, посредством которого эти параметры влияют на спектр и интенсивность излучения ХГ, являются перепоглощение излучения люминесценции красителя в области перекрытия его спектра со спектром поглощения и переизлучение в длинноволновую область. Этот эффект зависит от степени упомянутого перекрытия спектров (стоксова сдвига) и в разной мере свойствен всем красителям. В полиметиновых красителях он достаточно существен и значительно усиливается в МРС из-за увеличения эффективного пути, проходимого в образце излучением люминесценции в процессе формирования ХГ. В связи с этим следует ожидать, что среди

В.П.Ящук, А.О.Комышан, А.П.Смалюк, О.А.Пригодюк. Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, физический факультет, Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 64; e-mail: yavasil@ukr.net

А.А.Ищенко. Институт органической химии НАНУ, Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 5

Л.А.Ольховик. Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, химический факультет, Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 64

Поступила в редакцию 22 мая 2013 г., после доработки – 5 сентября 2013 г.

возможных механизмов влияния данный эффект является одним из основных.

Необходимо отметить, что если первые три из указанных параметров для данного образца фиксированы и выбраны оптимальными, то интенсивность накачки в процессе эксперимента обычно изменяется и за счет упомянутого выше эффекта может существенно изменять спектр ХГ. Поэтому проявление ВКР может нетривиально зависеть от интенсивности накачки: максимальная интенсивность ВКР может не соответствовать максимальной интенсивности накачки. Целью данной работы является изучение влияния перепоглощения и переизлучения на возможность определения колебательного спектра молекул красителей по их ВКР в МРС.

2. Образцы и методика эксперимента

В работе было исследовано ВКР в катионном полиметиновом красителе 1,3,3,1',3',3'-гексаметилиндокарбоцианине- BF_4^- (НКС) (см. структурную формулу на рис.1), который отличается значительной чувствительностью спектра люминесценции к перепоглощению ее излучения в области перекрытия со спектром поглощения. Вследствие этого все указанные выше параметры, которые влияют на эффективность перепоглощения, также сильно влияют на спектр ХГ в этом красителе.

Краситель вводился в две МРС с разной эффективностью светорассеяния: концентрированную суспензию микрочастиц корунда в полиуретанакрилате и везикулярную полимерную пленку. Суспензия была получена быстрой фотополимеризацией спиртового раствора красителя и полиуретанакрилата, что позволило избежать существенного градиента концентраций микрочастиц из-за их седиментации. Полимерная пленка была нанесена на лавсановую подложку методом полива; везикулы в ней образованы фотохимическим разложением азидосодержащего компонента сополимера. Концентрация рассеивающих центров в обеих МРС (микрочастиц и везикул газообразного азота соответственно) приближалась к предельному значению, определяемому плотной упаковкой центров, а их средние диаметры были близки ($\bar{d} = 2$ и 1.2 мкм соответственно). При этом эффективность светорассеяния в везикулярной пленке была существенно больше из-за более высокого коэффициента френелевского отражения $r = (n - 1)/(n + 1)$ на границе полимер-везикула (относительный показатель преломления $n = 1.5$) по сравнению с аналогичным коэффициентом на границе полимер-корунд ($n = 1.13$) и эффекта полного внутреннего отражения. Последний возникает из-за того, что в везикулярной пленке излучение ХГ распространяется в оптически более плотной по сравнению с рассеивающими центрами (везикулами) активной среде, которая по этой причине напоминает разветвленный световод [8]. Эти два эффекта обеспечивают эффективное многократное рассеяние излучения ХГ в везикулярной пленке, несмотря на ее значительно

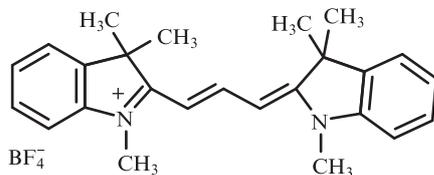


Рис.1. Структурная формула молекулы полиметинового красителя НКС.

меньшую толщину (15 мкм) по сравнению с толщиной слоя суспензии (0.6 мм). В обеих средах регистрируется хорошо выраженный пик когерентного рассеяния назад шириной $\sim 1^\circ$, который свидетельствует о наличии в них многократного рассеяния [9].

Поскольку расстояние между центрами рассеяния ($\sim \bar{d}$) существенно превышает длину волны λ излучения ХГ, в обеих средах реализуется диффузный режим распространения излучения, при котором интерференция рассеянных волн не влияет на спектр ХГ и не мешает наблюдению линий ВКР.

Измерения проводились при гелиевых температурах ($\sim 7-8$ К), что способствовало лучшему проявлению ВКР в спектре ХГ из-за снижения порога ХГ, уменьшения спектрального уширения линий комбинационного рассеяния света (КРС) и улучшения согласования спектра ХГ со спектральной областью, в которой расположены линии КРС. Оптическая накачка образцов осуществлялась второй гармоникой Nd^{3+} : YAG-лазера с модуляцией добротности резонатора. Интенсивность излучения накачки изменялась в пределах $1-100$ МВт/см² с помощью нейтрально-серых фильтров и фокусировки. Спектры излучения регистрировались за один импульс дифракционным спектрографом с ПЗС-матрицей и спектральным разрешением 0.3 нм (ширина аппаратного контура). Проверка принадлежности линейчатой составляющей спектров ХГ к КРС осуществлялась с помощью Nd^{3+} -лазера на фосфатном стекле с перестройкой длины волны его генерации.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис.2,а представлена зависимость от интенсивности накачки I_p ширины $\Delta\lambda$ спектра вторичного излучения НКС в концентрированной суспензии микрочастиц корунда. Приведенные на вставках спектры вторичного излучения демонстрируют их изменения при увеличении интенсивности накачки. Зависимость $\Delta\lambda(I_p)$ имеет характерную для излучения красителей в МРС особенность [2, 10]: при превышении некоторой интенсивности накачки спектр излучения резко сужается до некоторой минимальной величины, близкой к ширине спектра генерации этого красителя в неселективном резонаторе. Возникновение излучения с минимальной шириной спектра [10] (в данном случае ~ 4 нм) является признаком установления ХГ, а интенсивность накачки, при которой это происходит, соответствует порогу ХГ ($I_{th} \approx 0.1$ МВт/мм²).

При дальнейшем увеличении I_p спектр излучения заметно уширяется и при интенсивностях, превышающих I_{th} примерно на порядок, в нем возникают узкие линии шириной ~ 0.5 нм, интенсивность которых относительно сплошного спектра ХГ возрастает с увеличением интенсивности накачки. При максимальных использовавшихся интенсивностях излучения накачки (~ 2 МВт/мм²) наблюдаются пять линий (рис.2,б), две из которых (наиболее коротковолновые, с $\lambda = 574$ и 575.2 нм) разрешены хорошо, а три длинноволновые образуют слабо разрешенный триплет (576.3 , 576.8 и 577.4 нм). В линейчатой составляющей спектра (кривая 2) этот триплет выглядит как асимметричная полоса, но при увеличении изображения спектра (вставка на рис.2,б) его составляющие достаточно уверенно проявляются.

Спектральное положение наблюдающихся линий зависит от длины волны излучения накачки: смещения ли-

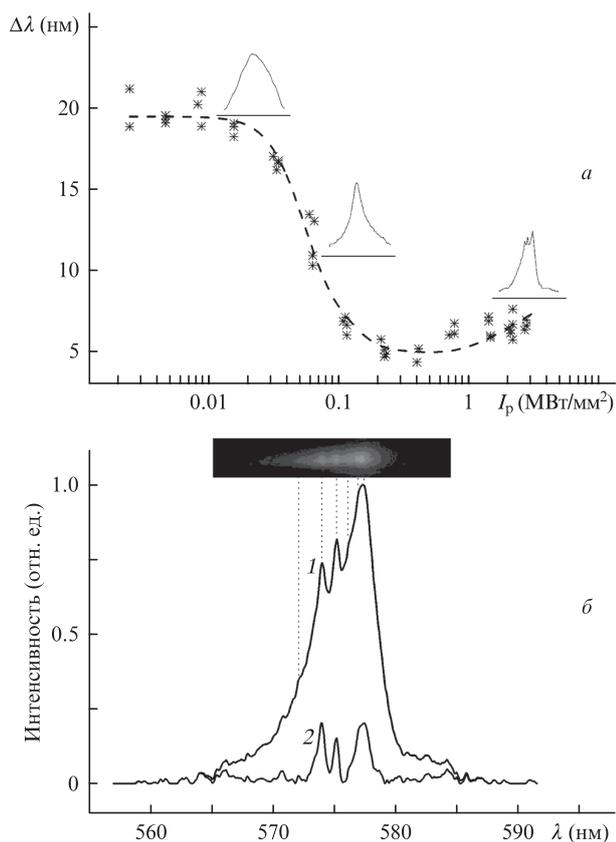


Рис.2. Зависимость от интенсивности накачки I_p ширины $\Delta\lambda$ спектра вторичного излучения красителя НИС в концентрированной суспензии микрочастиц корунда в полиуретанакрилате (а), а также спектр вторичного излучения НИС в суспензии при максимальной интенсивности накачки (1) и выделенная из него линейчатая составляющая (2) (б). На вставках – вид спектров вторичного излучения при соответствующих интенсивностях.

ний вторичного излучения и накачки равны с погрешностью, меньшей ширины аппаратного контура спектрографа. Это хорошо видно на рис.3, где приведены линейчатые составляющие спектров, полученные при различных длинах волн излучения накачки ($\lambda_p = 530.2, 531$ и

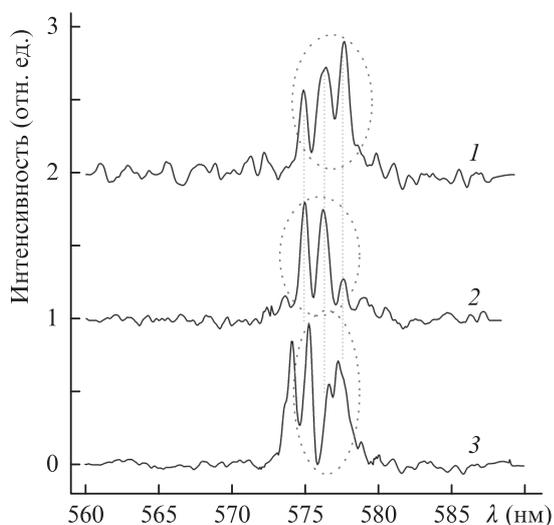


Рис.3. Линейчатые составляющие спектров вторичного излучения НИС в концентрированной суспензии микрочастиц корунда при длинах волн возбуждающего излучения $\lambda_p = 530.2$ (1), 531 (2) и 532 нм (3). Спектры 1 и 2 сдвинуты относительно спектра 3 в длинноволновую сторону на 1.8 и 1 нм соответственно.

532 нм). Для наглядности верхние спектры 1 и 2 сдвинуты относительно нижнего спектра 3 в длинноволновую сторону на 1.8 и 1 нм соответственно. Хорошее совпадение линий сдвинутых спектров свидетельствует о том, что они обусловлены КРС.

Кроме того, указанные линии проявляют все свойства, характерные для ВКР в красителях в МРС, которое протекает в этих средах совместно с ХГ как единый нелинейный процесс [5, 7]: данные линии возникают лишь после установления ХГ, при интенсивностях накачки, существенно превышающих I_{th} (хотя сам процесс их возникновения пороговым не является), и наблюдаются только в пределах спектра ХГ. Из-за достаточно высокого порога ХГ красителя в суспензии эти линии возникают в достаточно узком диапазоне интенсивностей накачки, близких к пределу световой прочности образца. Однако, несмотря на это, из аппроксимации представленных на рис.4 данных видно, что интенсивность линий I_{lin} пропорциональна произведению интенсивностей излучений накачки и ХГ (сплошной составляющей вторичного излучения): $I_{lin} \propto I_p I_{rl}$. Эти данные дают основания считать, что наблюдаемые линии вторичного излучения НИС в суспензии микрочастиц корунда являются линиями ВКР в этом красителе.

Поскольку $I_{lin} \propto I_{rl}$, относительная интенсивность и количество наблюдаемых линий зависят от длины волны накачки, что хорошо видно на рис.3. Это обусловлено тем, что стоксовы линии сдвигаются вместе с линией излучения накачки относительно спектра ХГ, положение которого остается почти неизменным. Поэтому при изменении длины волны накачки в пределы спектра ХГ попадают (и проявляются в спектре ВКР) разные стоксовы линии. Так, при коротковолновой накачке ($\lambda_p = 530.2$ и 531 нм) в спектр ХГ не попадает наиболее коротковолновая линия, проявляющаяся в спектре ВКР при более длинноволновой накачке ($\lambda_p = 532$ нм). Поэтому сопоставление линейчатых составляющих на рис.3 проводилось лишь по отмеченным пунктирным овалом линиям, проявившимся при всех длинах волн накачки. Относительная интенсивность линий зависит от расположения их в спектре ХГ – наиболее интенсивной является та, которая попадает в его максимум, что видно на примере кривых 1 и 2.

В везикулярной пленке сценарий развития ВКР существенно иной. При большой концентрации красителя (3 мМ/л) с увеличением интенсивности накачки вначале резко сужается спектр вторичного излучения и возникает ХГ, аналогично наблюдавшимся в концентрированной

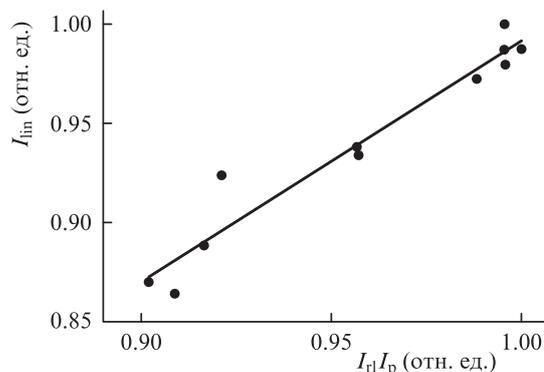


Рис.4. Зависимость интенсивности I_{lin} спектральных линий во вторичном излучении НИС в концентрированной суспензии микрочастиц корунда от произведения интенсивностей излучений ХГ (I_{rl}) и накачки (I_p).

суспензии корунда. Однако, в отличие от суспензии, сразу после возникновения ХГ в полосе с максимумом примерно на той же длине волны $\lambda = 575$ нм, что и в суспензии, возникает еще одна более длинноволновая полоса с максимумом на $\lambda = 612$ нм (рис.5). В отличие от первой полосы она возникает сразу, без предварительного сужения спектра, наблюдавшегося в полосе с $\lambda = 575$ нм (рис.6). Следовательно, пороги возникновения ХГ в обеих полосах практически одинаковы. Интенсивность второй полосы резко возрастает с увеличением интенсивности накачки I_p , в то время как интенсивность первой полосы остается неизменной и примерно равной пороговой (рис.5,а). Дальнейшее увеличение I_p приводит к увеличению интенсивности только полосы ХГ с $\lambda = 612$ нм, и при максимальном I_p практически вся энергия ХГ сосредоточена в этой полосе. Ее ширина при увеличении интенсивности накачки возрастает в ~ 1.5 раза, что наблюдалось ранее в суспензии для полосы с $\lambda = 575$ нм (рис.2,а) и является типичным для спектра ХГ в красителях при их достаточно большой концентрации [6].

Учитывая эти особенности ХГ в полосе с $\lambda = 612$ нм и существенную зависимость вероятности ее появления от эффективности светорассеяния в МРС, причиной ее возникновения можно считать перепоглощение энергии ХГ в полосе с $\lambda = 575$ нм невозбужденными молекулами красителя и последующее переизлучение этой энергии в более длинноволновую область. Данный эффект усиливается при увеличении оптической плотности на пройденном излучением пути, которое обусловлено увеличением эффективности светорассеяния, удлиняющего этот путь, и концентрации красителя, увеличивающей перепоглощение на нем. Эти выводы полностью коррелируют с наблюдаю-

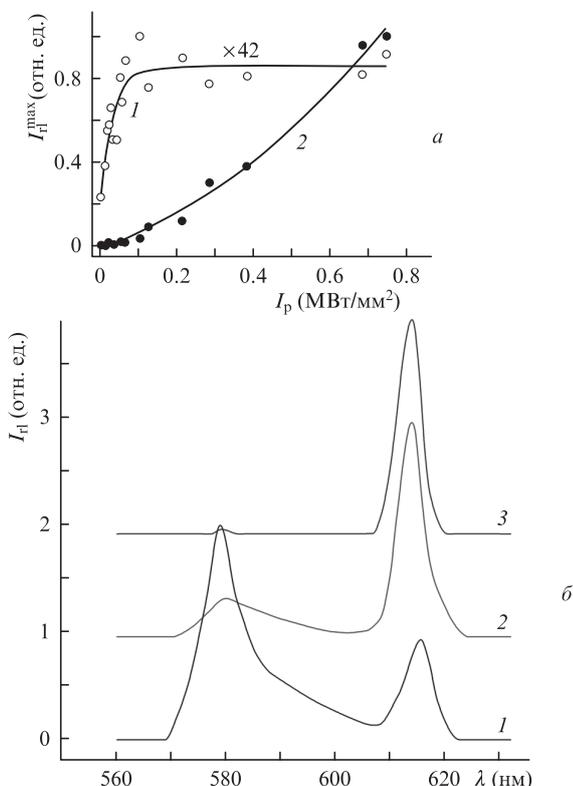


Рис.5. Зависимости от интенсивности накачки I_p интенсивности ХГ I_H^{\max} в максимуме спектральных полос с $\lambda = 575$ нм (1) и 612 нм (2) в везикулярной пленке при концентрации НИС 3 мМ/л (а) и перераспределение интенсивности I_H между этими полосами при изменении интенсивности накачки: $I_p = 0.03$ (1), 0.2 (2) и 0.7 МВт/мм² (3) (б).

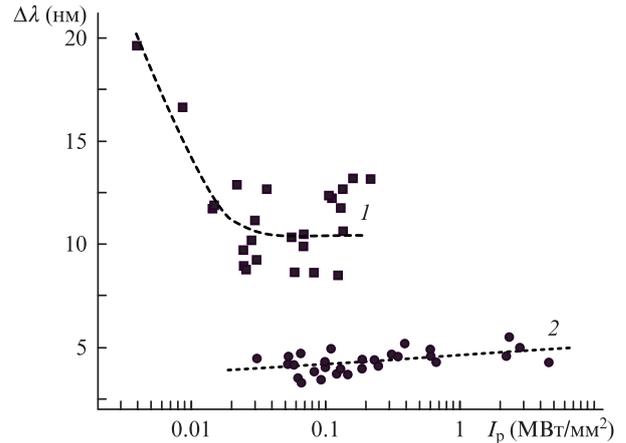


Рис.6. Зависимости ширин коротковолновой (1) и длинноволновой (2) полос спектра ХГ в везикулярной пленке от интенсивности излучения накачки при концентрации НИС 3 мМ/л.

щимся закономерностями (рис.7,а): длинноволновая полоса с $\lambda = 612$ нм не возникает ни в среде с меньшей эффективностью светорассеяния (суспензия) при большой концентрации красителя (кривая 1), ни при уменьшении концентрации НИС с 3 до 1 мМ/л (кривая 2) в среде с большей эффективностью светорассеяния (везикулярная пленка), в то время как при больших значениях обоих параметров эта полоса является доминирующей (кривая 3).

Переизлучение энергии люминесценции может существенно изменять спектр люминесценции и контур усиления красителя в МРС, что приводит к уширению спектра ХГ и возникновению второй длинноволновой полосы. Это явление было обнаружено еще в первой работе по исследованию ХГ в родамине 640 [2], однако выражено оно было довольно слабо: доминирующей оставалась коротковолновая полоса, а в длинноволновую полосу перекачивалось не более 10% энергии. При большой концентрации НИС (3 мМ/л) в везикулярной пленке данное явление было выражено наиболее сильно, что проявлялось в практически полной перекачке энергии в длинноволновую полосу.

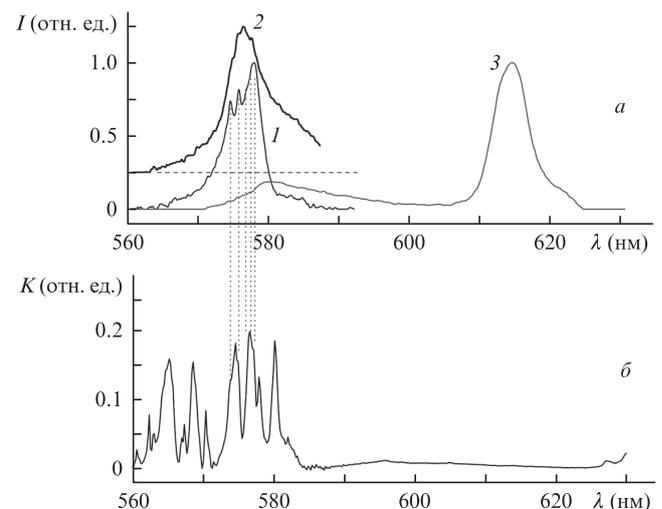


Рис.7. Спектры вторичного излучения НИС в МРС с меньшей (1; концентрированная суспензия) и большей (2, 3; везикулярная пленка) эффективностями светорассеяния при концентрации НИС 1 (2) и 3 мМ/л (1, 3) и интенсивностях накачки ~ 1 МВт/мм² (спектр 2 сдвинут вверх на 0.25 его высоты), а также «псевдоспектр КР», полученный из ИК спектра поглощения НИС (б); $K = 1 - T$ – коэффициент ослабления, T – измеренный коэффициент пропускания образца.

Важно, что в полосе с $\lambda = 612$ нм линии ВКР не возникают даже при почти 100-кратном превышении порога ХГ, в отличие от полосы с $\lambda = 575$ нм, где в концентрированной суспензии эти линии возникают уже при 6–8-кратном превышении порога ХГ. Наблюдаются линии ВКР в полосе с $\lambda = 575$ нм и в везикулярной пленке: отчетливо – при малой концентрации красителя (когда полоса с $\lambda = 612$ нм не возникает) и на грани обнаружения – при большой его концентрации (когда полоса с $\lambda = 612$ нм возникает).

Причина проявления ВКР в концентрированной суспензии и везикулярной пленке с малой концентрацией красителя и фактическое отсутствие его в везикулярной пленке с большой концентрацией красителя становится ясной из сопоставления взаимного расположения спектров ХГ и области возможного появления стоксовых линий комбинационного рассеяния (КР) в красителе. Для этого можно использовать спектр его ИК поглощения, частоты которого могут быть сопоставлены с комбинационным сдвигом. Частоты ν_{sl} возможных стоксовых линий можно определить как $\nu_{sl} = \nu_p - \nu_{IR}$, где ν_p и ν_{IR} – частоты накачки и ИК поглощения. Исходя из этого спектр, полученный из спектра ИК поглощения соответствующим преобразованием (зеркально отраженный относительно оси ординат и сдвинутый на величину ν_p вдоль спектральной оси), с точностью до различий правил отбора для КР и ИК поглощения указывает частоты появления возможных стоксовых линий. Образованный таким способом «псевдоспектр КР» НИС представлен на рис.7,б в шкале длин волн для сопоставления его со спектром ХГ.

Из рис.7 видно, что из двух возможных полос ХГ только первая полоса (575 нм) попадает в область возможного появления стоксовых линий, а вторая (612 нм) находится за ее пределами. Поэтому линии ВКР могут проявляться только в полосе с $\lambda = 575$ нм.

В МРС с относительно слабым переизлучением (суспензия, везикулярная пленка с малой концентрацией красителя), где излучение ХГ сосредоточено в полосе с $\lambda = 575$ нм, увеличение I_p приводит к возрастанию I_{nl} , и интенсивность линий ВКР быстро растет в соответствии с соотношением $I_{lin} \propto I_p I_{nl}$. В МРС с существенным переизлучением (везикулярная пленка с большой концентрацией красителя) интенсивность полосы с $\lambda = 575$ нм является незначительной во всем диапазоне интенсивностей накачки, и произведение $I_p I_{nl}$ остается малым даже при больших I_p . Поэтому в таких средах ВКР практически не проявляется и в этой полосе.

Представленные результаты демонстрируют важность выбора оптимальных эффективности светорассеяния в МРС и концентрации красителя. С одной стороны, как показано в [3, 11], увеличение эффективности светорассеяния существенно снижает порог ХГ и повышает ее интенсивность, что способствует проявлению линий ВКР. С другой стороны, увеличение эффективности светорассеяния приводит к переизлучению и формированию длинноволновой полосы ХГ, которая может выйти за пределы спектральной области возможного появления стоксовых линий. Аналогично увеличение концентрации красителя снижает порог ХГ [6], но усиливает переизлучение. Так, для конкретного красителя оказалось, что при исследовании ВКР целесообразно уменьшать эффективность светорассеяния либо концентрацию красителя.

Следует отметить, что длинноволновое переизлучение может играть и позитивную роль, если оно приводит не к возникновению далеко отстоящей второй полосы, а

только к уширению спектра ХГ в длинноволновую сторону. В этом случае спектр ХГ, уширяясь, занимает более широкую область и делает возможным наблюдение большего числа стоксовых линий ВКР. Такая ситуация имеет место для родамина 6Ж в везикулярных пленках [3, 5]. Уширение спектра увеличивается по мере увеличения интенсивности накачки, и поэтому для наблюдения максимального числа стоксовых линий необходимо использовать наиболее интенсивную накачку. Если же переизлучение формирует вторую (длинноволновую) полосу ХГ (как у НИС), то использовать интенсивную накачку для наблюдения линий ВКР нецелесообразно, поскольку засветка от доминирующей длинноволновой полосы с $\lambda = 612$ нм может существенно затруднить их регистрацию в полосе с $\lambda = 575$ нм.

4. Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что перепоглощение излучения люминесценции красителей с последующим его переизлучением в более длинноволновую область спектра может существенно влиять на процесс ВКР в МРС. Это влияние осуществляется через ХГ, которая протекает совместно с ВКР как единый нелинейный процесс. Условием возникновения ВКР в МРС является совпадение спектра ХГ с областью возможного появления стоксовых линий, которую можно установить по спектру ИК поглощения красителя. Совместное перепоглощение и переизлучение может приводить к сильному длинноволновому смещению спектра ХГ и выходу его за пределы спектральной области возможного появления стоксовых линий, что делает невозможным их наблюдение в процессе ВКР–ХГ.

В связи с тем, что эффективность светорассеяния и концентрация красителя влияют на процесс переизлучения и интенсивность ХГ на стоксовых частотах противоположным образом, существуют оптимальные значения этих параметров, при которых спектр ХГ не смещается, а ее интенсивность остается достаточно высокой для возникновения ВКР.

Полученные в работе результаты нужно учитывать при исследовании ХГ и нелинейных свойств МРС с красителями, а также при использовании метода определения колебательного спектра молекул красителей по их спектрам ВКР в МРС [7].

1. Летохов В.С. *ЖЭТФ*, **53** (4 (10)), 1443 (1967).
2. Lawandy N.M., Balachandran R.M., et al. *Nature*, **368**, 6470 (1994).
3. Yashchuk Vasil P., Tikhonov E., Prygodjuk O., Koreniuk V., Paskal L. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6728**, 67280N1 (2007).
4. Yashchuk Vasil P., Tikhonov E., Prygodjuk O. *Proc. 4-th Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers* (Alusta, 2008, pp 220–222).
5. Ящук В.П., Тихонов Е.А., Пригодюк О.А. *Письма в ЖЭТФ*, **91** (4), 174 (2010).
6. Yashchuk V.P., Tikhonov E.A., Prigodiuk O.A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **535**, 156 (2011).
7. Ящук В.П., Тихонов Е.А., Букатарь А.О., Пригодюк О.А., Смалюк А.П. *Квантовая электроника*, **41** (10), 875 (2011).
8. Yashchuk Vasil P., Prygodjuk O., Koreniuk V., Tikhonov E., Bezrodny V. *Appl. Phys. B*, **92**, 593 (2008).
9. Wolf P.-E., Maret G. *Phys. Rev. Lett.*, **55** (24), 2697 (1985).
10. Tikhonov E., Yashchuk Vasil P., Prigodiuk O., Bezrodny V. *Solid State Phenomena*, **94**, 295 (2003).
11. Tikhonov E., Yashchuk Vasil P., Prigodiuk O., Koreniuk V. *Ukr. J. Phys.*, **52**, 346 (2007).