

УДК 375.372

ДВУХФОТОННО-ВОЗБУЖДАЕМОЕ ВТОРИЧНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ СРЕДЕ

В. С. Горелик, И. А. Рахматуллаев

Приводятся результаты исследований спектров двухфотонно-возбуждаемого вторичного излучения (гиперрэлеевского и гиперкомбинационного рассеяния света и двухфотонно-возбуждаемой люминесценции). Предложена новая методика возбуждения комбинационных оптических процессов в ультрадисперсных средах, основанная на использовании металлических резонаторных кювет и кварцевых световодов для ввода возбуждающего лазерного излучения в рассеивающую среду и дополнительных световодов для вывода вторичного излучения из кюветы. Установлены условия реализации вынужденного вторичного излучения, включая процессы вынужденного комбинационного рассеяния, а также вынужденного двухфотонного излучения. Показано, что при определенных условиях наблюдается явление комбинационной опалесценции, состоящее в резком возрастании относительной интенсивности комбинационного рассеяния в сравнении с интенсивностью возбуждающей линии на выходе из резонаторной кюветы.

Свойства спектров вторичного излучения в однородных средах (жидкостях и кристаллах) к настоящему времени довольно детально изучены. В то же время, недостаточно исследованы свойства вторичного излучения в ультрадисперсных средах: гетероструктурах, порошках, пастах, взвесьях, биологических объектах и т.д. Такие объекты вызывают большой интерес благодаря разработке методов их синтеза и широкому практическому использованию.

От монокристаллов ультрадисперсные среды отличаются тем, что значительная доля вещества в них находится вблизи поверхности. Вследствие присутствия в них оптических неоднородностей микронного и субмикронного масштаба в ультрадисперсных средах существенно возрастает интенсивность процессов рассеяния света.

При малых интенсивностях возбуждающего излучения наблюдаются процессы линейного вторичного излучения: комбинационное рассеяние света (КР) и фотолюминесценция (ФЛ).

После начала применения лазерных источников света было установлено, что при достаточно высокой интенсивности возбуждающего излучения могут наблюдаться также процессы нелинейного вторичного излучения, в частности, двухфотонно-возбуждаемое вторичное излучение. Примером такого излучения является: двухфотонно-возбуждаемая люминесценция (ДВЛ), гиперрэлеевское рассеяние света (ГРР) и гиперкомбинационное рассеяние света (ГКР).

В отличие от линейных фотонных процессов вторичного излучения (КР и ФЛ) в элементарных процессах нелинейного вторичного излучения участвуют три или большее число фотонов. В частности, к трехфотонным процессам нелинейного рассеяния следует отнести ГРР, ГКР и ДВЛ.

Характерной особенностью трехфотонных процессов рассеяния света [1 – 3] является квадратичная зависимость интенсивности такого рассеяния от интенсивности возбуждающего излучения. Весьма эффективным для регистрации спектров как спонтанного КР и ФЛ (линейное вторичное излучение), так и их нелинейных аналогов является использование импульсно-периодических лазеров на парах металлов, в частности лазера на парах меди [4, 5].

В обычно применяемой методике регистрации спектров комбинационных процессов в конденсированной среде лазерное излучение фокусируется вблизи поверхности этой среды. При достаточно высокой интенсивности лазерного излучения это приводит к изменению исходных характеристик вещества: фотодеструкции, локальному разогреву среды, а также к фотоиндуцированным фазовым превращениям.

В данной работе ставилась задача исследования нелинейного вторичного излучения в ультрадисперсной среде. При этом было необходимо использовать достаточно высокую интенсивность возбуждающего излучения. Разработанная нами методика основывалась на использовании импульсно-периодического источника лазерного излучения, резонаторных металлических кювет и световодной техники.

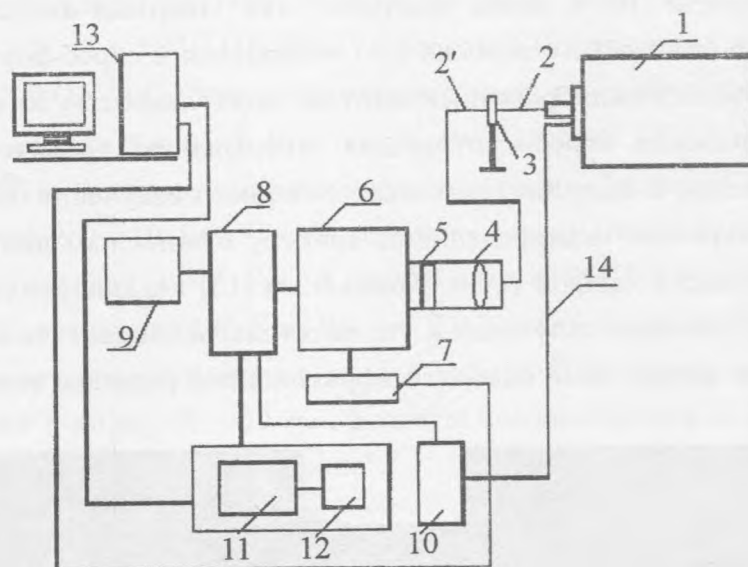


Рис. 1. Блок-схема установки для исследования объемного вторичного излучения в конденсированных средах при импульсно-периодическом лазерном возбуждении (схема "на просвет"): 1 – лазер, 2, 2' – световоды, 3 – кювета с анализируемым образцом, 4 – линза, 5 – фильтр, 6 – монохроматор, 7 – блок управления монохроматором, 8 – фотоумножитель, 9 – блок питания фотоумножителя, 10 – строб-формирователь, 11 – усилитель, 12 – линия задержки, 13 – компьютер, 14 – оптическое волокно.

Методика эксперимента. Блок-схема используемой экспериментальной установки показана на рис. 1. Установка включает в себя лазер на парах меди (1), генерирующий излучение в видимой области спектра с длинами волн $\lambda = 510.6$ и 578.2 нм. Лазерная генерация осуществлялась в виде коротких импульсов (15 нс), следующих с частотой повторения 15 кГц. Возбуждающее излучение лазера (1) с помощью световода (2) направлялось внутрь металлической кюветы с образцом (3). При работе по схеме "на просвет" вторичное излучение на выходе из кюветы входило в другой световод (2'), направляющий его к входной щели монохроматора МСД-2 (6) с помощью линзы (4). Монохроматор МСД-2 состоял из двух блоков: оптико-механического и блока управления. При этом спектральный диапазон монохроматора составлял 200 – 800 нм, обратная линейная дисперсия – 4.6 нм/мм. У выходной щели монохроматора находился фотоумножитель ФЭУ-106 (8). Блок питания фотоумножителя (9) обеспечивал стабилизированное напряжение $U = 2$ кВ, необходимое для усиления электрических импульсов, возникающих в фотоумножителе в результате попадания на фотокатод световых

квантов. После фотоумножителя электронный сигнал усиливался с помощью усилителя (11). Для управления усилителем использовалась система стробирования, состоящая из строб-формирователя (10) и линии задержки (12). Опорный импульс светового излучения с помощью оптического волокна (14) подводился к строб-формирователю (10), в котором формировался калибровочный импульс длительностью 20 нс. Линия задержки (12) позволяла подавать строб-импульс для “открывания” усилителя с задержкой 0 – 100 нс по отношению к импульсу исходного лазерного излучения. Блок управления (7) осуществлял дискретное сканирование по спектру с заданным шагом сканирования и временем накопления в каждой точке. Компьютер (13) накапливал цифровую информацию о спектре вторичного излучения и управлял шаговым двигателем прибора МСД-2, осуществляющим дискретный поворот дифракционной решетки этого прибора.

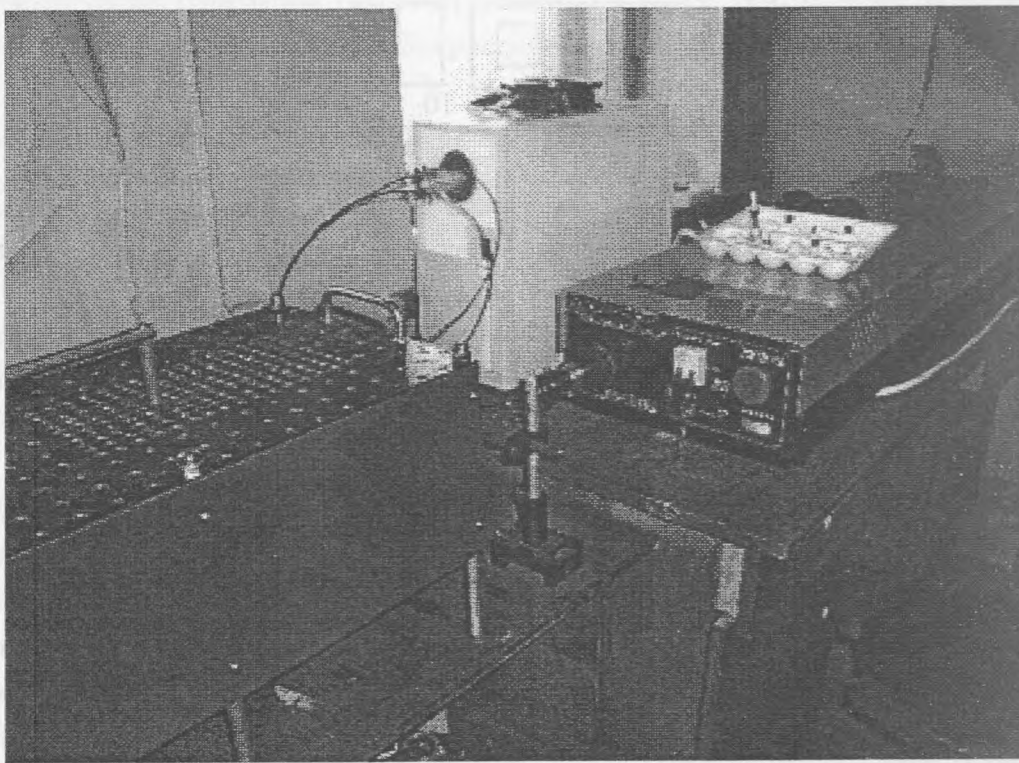


Рис. 2. Общий вид установки. Справа находятся два лазера на парах меди со средней мощностью 10 и 1 Вт соответственно. На корпусе 10-ваттного лазера расположен блок с кюветами для анализа.

Система регистрации со стробированием позволяла с высокой чувствительностью (до 10^{-15} Вт) регистрировать сигналы вторичного излучения. При этом использование

линии задержки с временными “воротами” давало возможность анализировать спектры “быстрых” и “замедленных” процессов в диапазоне 0 – 100 нс.

На рис. 2 представлены два типа лазеров на парах меди, используемых в данной работе: “KULON-1.5Cu” и “KULON-10Cu” со средней мощностью 1.5 и 10 Вт соответственно. Лазер “KULON-10Cu” позволял осуществлять генерацию “зеленой” (510.6 нм) линии со средней мощностью 0 – 6 Вт, генерацию “желтой” (578.2 нм) линии со средней мощностью 3 Вт, а также одновременную генерацию “зеленой” и “желтой” линий со средней мощностью 0 – 10 Вт. Соответственно максимальная пиковая мощность лазерной генерации составляла 10^5 Вт. В случае лазера “KULON-1.5Cu” максимальная пиковая мощность составляла 10^4 Вт. На рис. 2 и 3 показан внешний вид капиллярных металлических кювет, используемых в данной работе. Эти кюветы имели диаметр капилляра 1.5 – 3 мм и длину 20 – 50 мм. Кюветы использовались для работы по схеме “на просвет” (см. рис. 1) и “на отражение”.

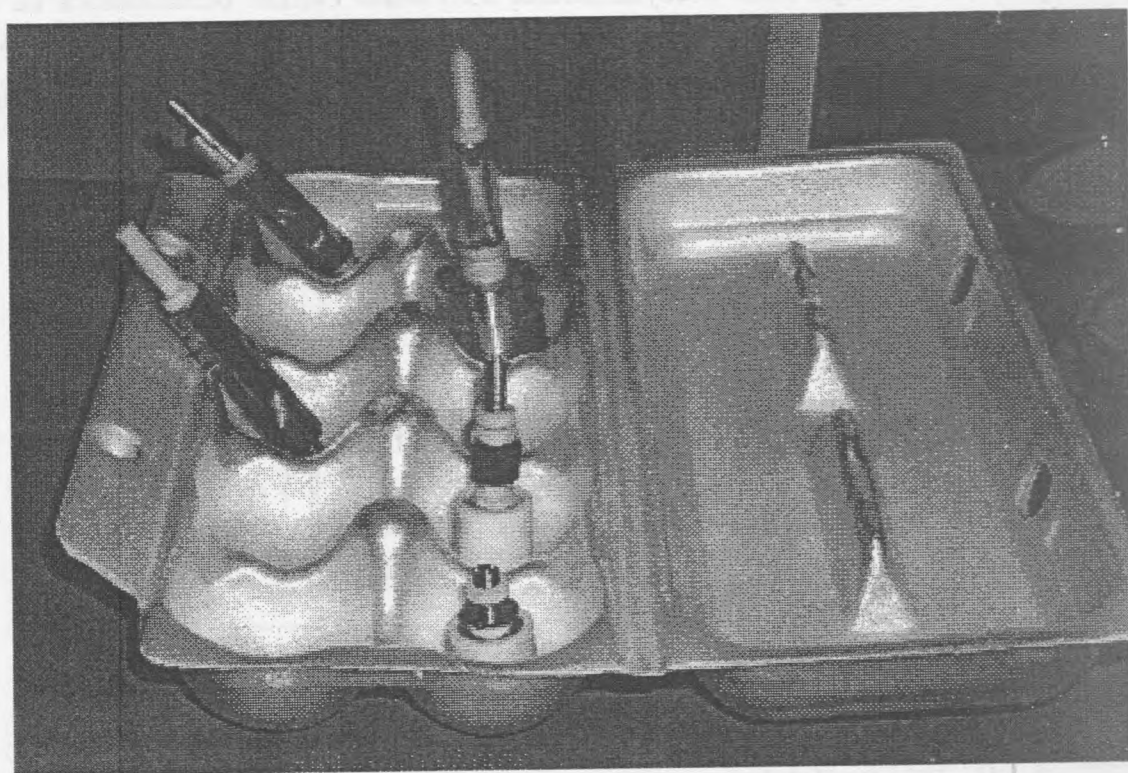


Рис. 3. Металлические кюветы с исследуемыми образцами.

При работе по схеме “на просвет” кварцевый световод (2), “несущий” возбуждающее излучение, подводился к входному отверстию кюветы. Вещество в виде ультрадисперс-

ной поликристаллической среды помещалось в полость металлической кюветы. При этом близость металлической поверхности с высокой теплопроводностью (алюминий) обеспечивала эффективный отвод тепла от области наибольшей интенсивности возбуждающего излучения.

В случае использования метода “на отражение” излучение к кювете подводилось специальным девятижильным световодом. При этом первичное (возбуждающее) излучение подводилось по центральной кварцевой жиле, а вторичное излучение собиралось восемью кварцевыми жилами, окружающими центральный световод, и отводилось на щель монохроматора. При использовании метода “на отражение” для подавления возбуждающего излучения использовался абсорбционный светофильтр. Для метода “на просвет” оказалось возможным регистрировать вторичное излучение без использования каких-либо фильтров, так как при этом возбуждающее излучение сильно ослаблялось на выходе из кюветы из-за процессов многократного рассеяния в ультрадисперсной среде.

В качестве ультрадисперсной среды в данной работе использовался размельченный порошок 1,4-ди-(2-(5-фенилоксазол)) бензола, известный в литературе как РОРОР.

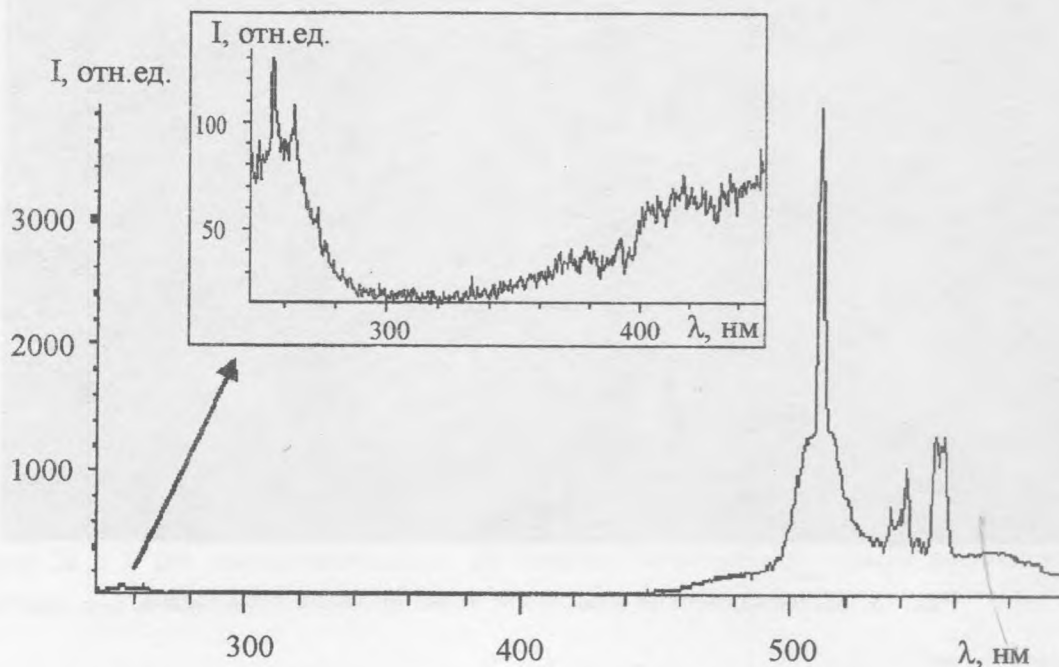


Рис. 4. Спектр вторичного излучения в РОРОР при возбуждении зеленой линией лазера на парах меди, полученный без фильтра (схема “на просвет”). На вставке показаны спектры ГКР и ДВЛ крупным планом.

Результаты эксперимента. На рис. 4 представлен спектр вторичного излучения в РОРОР при возбуждении зеленой линией лазера на парах меди, полученный без светофильтров по схеме “на просвет” в капиллярной кювете. Спектр был записан в диапазоне 240 – 600 нм. Как видно из этого рисунка, в спектре вторичного излучения РОРОР присутствует полоса КР (справа от возбуждающей линии). Интенсивность линии КР РОРОР в этих условиях оказалась всего в три раза меньше интенсивности возбуждающей линии. При этом никаких фильтров перед входной щелью монохроматора не устанавливалось, т.е. наблюдаемое спектральное распределение было близко к истинному виду спектра вторичного излучения. За счет использования схемы “на просвет” удалось подавить возбуждающее излучение вследствие его многократного рассеяния в ультрадисперсной среде. При этом на одинарном монохроматоре удалось регистрировать спектры вторичного излучения в непосредственной близости от возбуждающей линии, начиная с 200 – 300 см⁻¹. Кроме того, в спектре вторичного излучения РОРОР присутствовали полосы ДВЛ, ГРР и ГКР. При этом полоса ДВЛ находилась в диапазоне 400 – 600 нм. Коротковолновая область полученного спектра более крупным планом представлена на вставке.

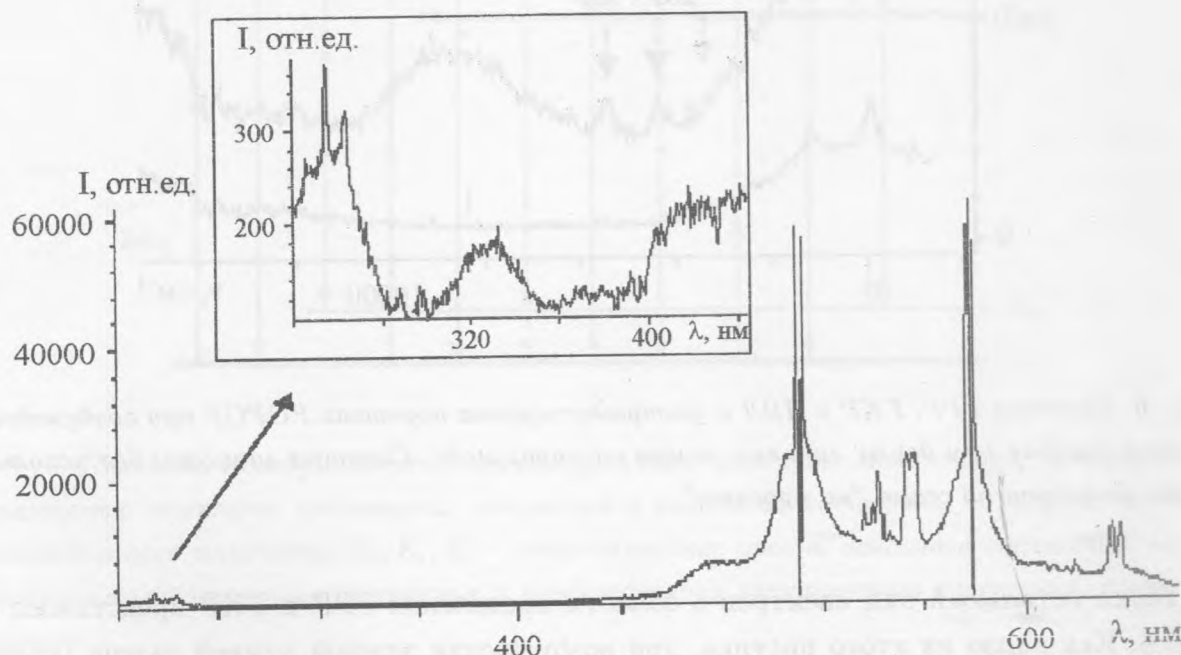


Рис. 5. Спектр вторичного излучения в РОРОР при возбуждении двумя линиями генерации лазера на парах меди, полученный без фильтра (схема “на просвет”). На вставке показаны спектры ГКР и ДВЛ крупным планом.

Рис. 5 иллюстрирует вид спектра вторичного излучения в РОРОР при возбуждении одновременно двумя линиями генерации лазера на парах меди, полученного без использования светофильтра по схеме “на просвет”. Этот спектр существенно отличается от спектра вторичного излучения ультрадисперсного порошка РОРОР, показанного на рис. 4: в коротковолновой области появляется новая полоса, а линии КР обнаруживаются вблизи обеих возбуждающих линий. При этом удается регистрировать спектр вторичного излучения в области низких частот (начиная с 200 см^{-1}). На рис. 4 и 5 достаточно отчетливо проявляются линии и полосы в спектре, которые естественно отнести за счет процессов ГРР и ГКР.

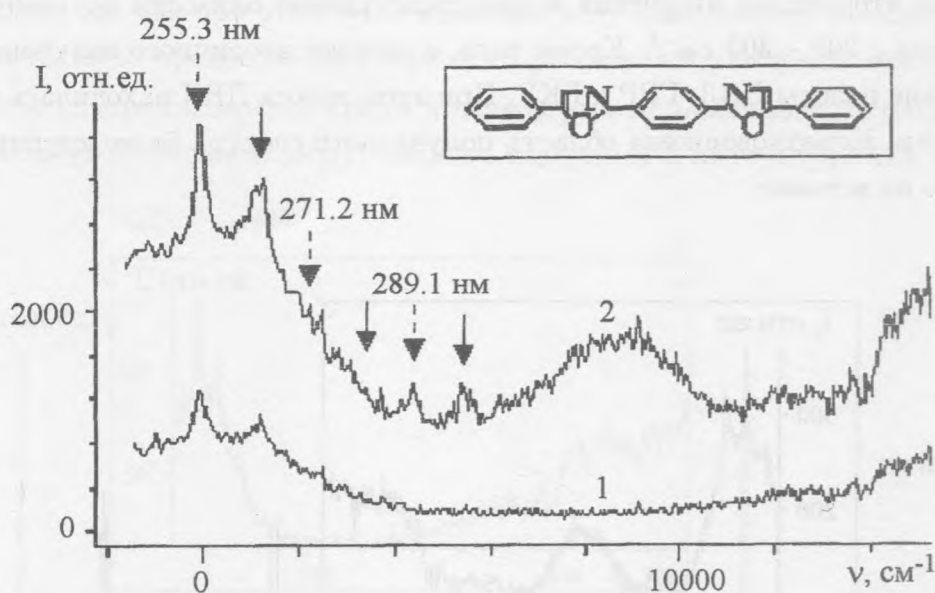


Рис. 6. Спектры ГРР, ГКР и ДВЛ в ультрадисперсных порошках РОРОР при возбуждении зеленой (кривая 1) и двумя линиями лазера на парах меди. Спектры записаны без использования фильтров по схеме “на просвет”.

Более детальный вид спектров в области проявления ГРР и ГКР представлен на рис. 6. Как видно из этого рисунка, при возбуждении зеленой линией лазера (кривая 1) четко обнаруживается максимум на удвоенной частоте ($\lambda = 255.3 \text{ нм}$), соответствующей ГРР (штриховая стрелка). Кроме того, здесь присутствует стоксова компонента ГКР (показана сплошной стрелкой), обусловленная колебаниями бензольных колец

молекулы РОРОР. Слабый сигнал ДВЛ наблюдается, начиная с 320 нм (см. рис. 5-вставка). При возбуждении двумя линиями лазера (кривая 2, рис. 6), более отчетливо проявляются пики, соответствующие комбинациям частот линий генерации лазера с длинами волн: 255.3, 271.2, 289.1 нм. Из рис. 6 видно, что возле линий 255.3 и 289.1 нм обнаруживается компонента ГКР, частота которой равна 1130 см^{-1} (сплошные стрелки). Кроме того, на рис. 5 обнаруживается новая полоса ДВЛ в области 300 – 360 нм с максимумом на длине волны 330 нм (см. рис. 5-вставка). На рисунке 6 приведена структурная формула РОРОР.

Нами были зарегистрированы также спектры вторичного излучения РОРОР при возбуждении желтой линией лазера на парах меди по схеме “на просвет”. При этом обнаруживался достаточно интенсивный сигнал КР, но сигналы ДВЛ и ГКР оказались слишком слабыми и недоступными для регистрации.

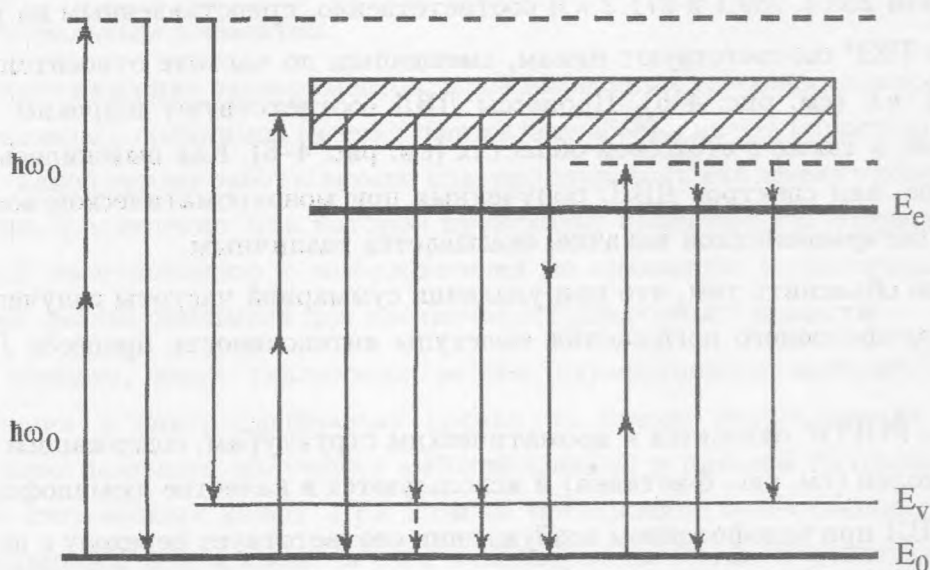


Рис. 7. Переходы между энергетическими уровнями молекулы люминофора, приводящие к образованию спектров поглощения, излучения и рассеяния света; $h\omega_0$ – энергия квантов возбуждающего излучения; E_0, E_v, E_e – энергетические уровни основного состояния, возбужденного колебательного состояния и возбужденного электронного состояния, соответственно.

Обсуждение результатов. При двухфотонном возбуждении вторичного излучения, осуществляемом при достаточно высокой интенсивности возбуждающего излучения, в

элементарном процессе взаимодействия излучения с веществом одновременно из поля возбуждающего излучения исчезают два кванта света, а молекула или кристалл переходят в возбужденное электронное состояние (см. рис. 7). Для двухфотонного процесса поглощения условием перехода молекул в возбужденное электронное состояние с энергией E_e является соотношение: $2\hbar\omega_0 > E_e - E_0$, а также четный тип симметрии этого состояния. Таким образом, двухфотонное поглощение может наблюдаться даже в том случае, когда частота возбуждающего излучения находится в полосе прозрачности вещества, т.е. при $\hbar\omega_0 < E_e - E_0$.

После процесса двухфотонного поглощения молекула может вернуться в исходное состояние с излучением кванта с удвоенной частотой ($\omega' = 2\omega_0$), что соответствует процессу оберточного ГРР. При бигармонической накачке происходит комбинированное ГРР на частоте $\omega' = \omega_1 + \omega_2$, где ω_1 и ω_2 – соответствующие частоты возбуждающего излучения. Процессы оберточного и комбинированного ГРР соответствуют максимумам с длинами волн 255.3, 289.1 и 271.2 нм соответственно, представленным на рис. 4–6.

Процессы ГКР соответствуют пикам, смещенным по частоте относительно линий 255.3 и 289.1 нм (см. рис. 4–6). Процессы ДВЛ соответствуют широким полосам в антистоксовой, а также в стоксовой областях (см. рис. 4–6). Как выяснилось из наших экспериментов, вид спектров ДВЛ, полученных при монохроматическом возбуждении (510.6 нм) и бигармонической накачке, оказывается различным.

Это можно объяснить тем, что при удалении суммарной частоты излучения лазера от полосы двухфотонного поглощения молекулы интенсивность процесса ДВЛ резко падает.

Молекулы РОРОР относятся к ароматическим структурам, содержащим несколько бензольных колец (см. рис. 6-вставка) и используются в качестве люминофоров [6].

Спектр ДВЛ при однофотонном возбуждении соответствует переходу с первого возбужденного электронного состояния S_1 на колебательные подуровни основного состояния. Коротковолновой край наблюдаемого спектра соответствует $\pi^* - \pi$ -электронному переходу бензольного кольца молекулы РОРОР. Длинноволновой край наблюдаемого спектра ДВЛ можно объяснить проявлением электронных подуровней возбужденного электронного состояния молекулы РОРОР, а также колебательной структурой основного состояния молекулы.

Наряду с однофотонным процессом излучения с возбужденного нечетного электронного состояния возможны также двухфотонные процессы излучения с четного электронного терма (см. рис. 7). Последний комбинационный процесс можно квалифицировать

как четырехфотонный, так как при этом на первом этапе происходит поглощение двух квантов света возбуждающего излучения с переходом молекулы на реальный электронный терм четной симметрии, а на втором этапе происходит двухфотонное излучение с “возвращением” молекулы в основное состояние. В этом случае спектр вторичного излучения должен быть очень широким и его вид обусловлен законом дисперсии поляритонов в электронной и колебательной областях.

Отметим, что с учетом известных значений для порогов ВКР при достаточно высокой интенсивности накачки должны происходить также процессы вынужденного излучения, включая ВКР, а также вынужденное двухфотонное излучение. В частности, при комбинационной накачке следует ожидать [7] появления вынужденного излучения в инфракрасной области спектра при генерации поляритонов ИК-диапазона. Селективное выделение заданной области спектра двухфотонного излучения и перестройка длины волны генерации может быть осуществлена за счет использования оптического резонатора со спектральным элементом.

Как следует из наших экспериментов, в реализованных условиях спектров интенсивность КР оказалась сравнимой (всего в три раза слабее) с интенсивностью возбуждающей линии. Такой режим работы можно классифицировать как эффект комбинационной опалесценции, т.е. явление, при котором происходит существенное возрастание интенсивности КР по отношению к возбуждающей по сравнению с обычными условиями возбуждения, реализующимися для прозрачных (однородных) веществ.

Таким образом, нами реализован режим двухфотонного возбуждения вторичного излучения в ультрадисперсных средах на основе использования импульсно-периодического лазерного излучения высокой средней и пиковой интенсивности и резонаторных световодных кювет. При этом не происходило существенного нагревания вещества лазерным излучением, за счет использования металлических кювет с высокой теплопроводностью. Показано, что при реализованном режиме работы интенсивность двухфотонно-возбуждаемого вторичного излучения (ГРР, ГКР, ДВЛ) оказываются лишь на порядок меньше интенсивности линейного вторичного излучения (КР). Кроме того, при определенных условиях удалось наблюдать эффект комбинационной опалесценции, т.е. явление, состоящее в том, что интенсивность КР на выходе из кюветы оказывается сравнимой с интенсивностью возбуждающего излучения. Это открывает широкие возможности для использования разработанной методики в аналитических целях с применением одинарного монохроматора и достаточно простой системы регистрации спектров.

Показано, что при увеличении плотности мощности возбуждающего излучения в дисперсной среде возможен переход от режима спонтанного излучения к вынужденному и двухфотонному излучению. При этом должно происходить одновременное излучение двух поляритонов материальной среды с переходом молекулы из четного электронного терма в основное состояние. В частности, рассмотрена возможность реализации при двухфотонном излучении перестройки частоты генерации в широкой области спектра: от ультрафиолетового до инфракрасного диапазона.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты N 02-02-16221 и 04-02-16237.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Денисов В. Н., Маврин Б. Н., Подобедов В. В., Стерин Х. Е. Письма в ЖЭТФ, **32**, вып. 5, 340 (1980).
- [2] Terhune R. W., Maker P. D., Savage C. M. Phys. Rev. Lett., **14**, 681 (1965).
- [3] Бабенко В. А., Горелик В. С., Сычев А. А. Известия РАН. Сер. физ., **64**, N 6, 1185 (2000).
- [4] Агальцов А. М., Горелик В. С., Сущинский М. М. Оптика и спектроскопия, **58**, вып. 2, 386 (1985).
- [5] Горелик В. С., Рахматуллаев И. А. Неорганические материалы, **40**, N 7, 1 (2004).
- [6] Dyer A. An Introduction to Liquid Scintillation Counting. Great Britian. Heyden and Son Ltd., 1974.
- [7] Горелик В. С., Зубов В. А., Сущинский М. М., Чирков В. А. Письма в ЖЭТФ, **4**, вып. 2, 52 (1966).

Поступила в редакцию 20 сентября 2004 г.