

А.В. Данилов, В.А. Донченко, Ал.А. Землянов, Д.А. Землянов

Двухфотонно-возбужденная люминесценция в каплях органических красителей

*Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при ТГУ,
Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 24.01.2002 г.

Сообщается о результатах исследований двухфотонно-возбужденной люминесценции (ДФВЛ) капель с красителем при разных соотношениях диаметра возбуждающего пучка и размера капли. В экспериментах люминесценция миллиметровых капель с родамином 6Ж в дибутилфталате возбуждалась сфокусированным лазерным ИК-излучением (длина волны излучения 1064 нм, длительность импульса 10 нс, энергия импульса 10 мДж). Спектральные, временные и энергетические характеристики свечения капли показывают, что при достижении некоторого порога накачки спонтанная ДФВЛ переходит в вынужденную ДФВЛ. Показано, что энергетические пороги возникновения вынужденной ДФВЛ в каплях на порядок ниже, чем в сплошной среде (в кювете).

Большое внимание в последнее время уделяется исследованиям нелинейно-оптических эффектов в жидких сферических микрорезонаторах с радиусом сферы от десятка микрометров до нескольких миллиметров. Интерес к изучению оптических явлений в таких объектах обусловлен исследованиями перспектив создания на их основе миниатюрных лазерных источников и высокоэффективных преобразователей частоты оптического излучения [1]. Основными отличиями проявления нелинейных оптических эффектов в сферических частицах и каплях, по сравнению со сплошной средой, являются аномально низкие энергетические пороги и пиковая структура спектра вторичного излучения. Физическими причинами, обуславливающими указанные отличия, являются способность сферических частиц концентрировать в своем объеме падающее электромагнитное излучение и резонансный характер возбуждения в них внутреннего оптического поля. При этом максимальное значение интенсивности внутреннего оптического поля локализуется в приповерхностной области частицы.

Сформировавшаяся к настоящему времени физическая модель возникновения в сферической частице вынужденных оптических процессов подробно описана в монографии [1] и выглядит следующим образом. Взаимодействие падающего излучения с веществом частицы приводит к возникновению в ее объеме вторичного излучения. Часть этого излучения выходит за пределы сферы, часть распространяется в приповерхностной области под углами, близкими к углу полного внутреннего отражения. При определенных уровнях мощности падающего света вторичное излучение может усиливаться в возбужденной среде на частотах, совпадающих с собственными резонансными модами сферической частицы.

Настоящая статья посвящена экспериментальному изучению особенностей проявления двухфотонно-возбужденной люминесценции (ДФВЛ) в миллиметровых каплях с лазерным красителем.

Интенсивность ДФВЛ органических молекул пропорциональна сечениям их двухфотонного поглощения, которые имеют значения порядка 10^{-49} – 10^{-51} см⁴·с/(фот·мол) [2], и для возбуждения ДФВЛ требуются, следовательно, достаточно высокие интенсивности возбуждающего излучения, которые могут быть реализованы на практике при использовании растворов органических красителей в жидкокапельном состоянии.

В экспериментах ДФВЛ красителя возбуждалась импульсами лазера на АИГ с неодимом (длина волны излучения 1064 нм, длительность импульсов 10 нс).

Энергия импульсов регистрировалась измерителем средней мощности и энергии ИМО-2Н. Временные характеристики импульсов ДФВЛ измерялись с помощью фотоэлемента ФК-40, ФЭУ 18 ЭЛУ-ФК и осциллографа С7-19 с временным разрешением не менее 0,5 и 2 нс соответственно. Паразитное упругое рассеяние блокировалось оптическими фильтрами и не наблюдалось во всем диапазоне используемых мощностей возбуждающего излучения. Необходимое ослабление лазерного излучения осуществлялось поляризационной призмой Глана и нейтральными светофильтрами. Плотность мощности сфокусированного лазерного излучения P варьировалась от 30 кВт/см² до 2 ГВт/см². Для получения спектральных характеристик ДФВЛ красителя использовался монохроматор на базе спектрографа ДФС-452 со спектральной шириной аппаратной функции 10 Å. Регистрация спектров ДФВЛ осуществлялась ФЭУ-79 с оптическими фильтрами на фотокатоде для подавления

возможной паразитной засветки на длине волны возбуждающего излучения.

Сфокусированное лазерное излучение направлялось в каплю радиуса 1,5 мм с раствором родамина 6Ж в дибutilфталате (ДФБ). Концентрация красителя составляла 10^{-3} моль/л. Капля помещалась на конце капилляра в воздухе. Дибutilфталат был выбран в качестве растворителя во избежание изменения размера капли за счет испарения в ходе эксперимента. Энергетические, спектральные и временные характеристики ДФВЛ изучались при различном положении пучка сечением 100 мкм внутри капли.

Спектр свечения капли при накачке ИК-излучением и спектр свечения канала пучка, распространяющегося в кювете толщиной 3 мм с тем же красителем, показаны на рис. 1. Существенным отличием спектров ДФВЛ в кювете и капле является

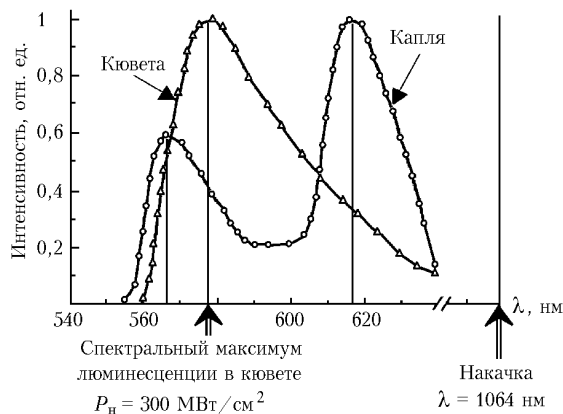


Рис. 1. Спектры люминесценции раствора родамина 6Ж в дибutilфталате в каплях и кювете при накачке ИК-излучением

ярко выраженная «двугорбая» структура – появление второго спектрального пика на спаде линии ДФВЛ в кювете. Для сравнения на рис. 2 показан спектр

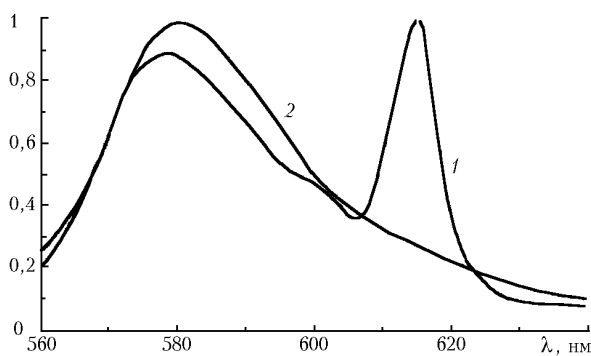


Рис. 2. Спектры люминесценции раствора родамина 6Ж в дибutilфталате в каплях (1) и кювете (2) при накачке излучением ($\lambda = 532$ нм, $P_n = 5$ МВт/см²)

свечения капли с раствором родамина 6Ж в ДФБ при однофотонном поглощении [3]. Из анализа спектральных, временных и энергетических характеристик излучения, относящегося ко второму спектральному пику на рис. 2 [3], следует, что это излучение можно отнести к генерации, развивающейся в припо-

верхностной области капли на модах «шепчущей галереи».

Спектральная локализация излучения генерации на длинноволновом крыле спектра люминесценции молекул красителя вызвана преобладающей в коротковолновой области спектра реабсорбцией молекулами красителя излучения люминесценции [4, 5]. В лазерах, как известно, спектр генерации располагается в той части спектра люминесценции, где выполняется условие генерации, т.е. усиление превосходит потери, которые обусловлены радиацией и перепоглощением. Изменение соотношения усиления и потерь за счет реабсорбции приводит к смещению спектра генерации в длинноволновую область.

Зависимость интенсивности свечения капли на длине волны 618 нм от плотности мощности накачки представлена на рис. 3.

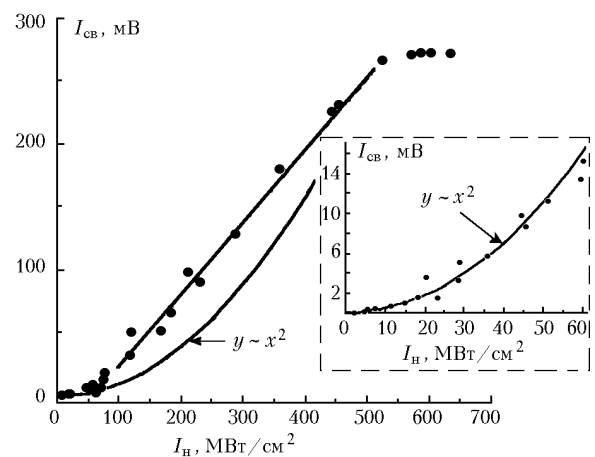


Рис. 3. Зависимость интенсивности ДФВЛ от плотности мощности накачки ($\lambda = 1064$ нм). Точки – эксперимент

Из рис. 3 видно, что при некоторой пороговой плотности мощности накачки квадратичная зависимость, характерная для ДФВЛ [6], меняется на линейную с последующим насыщением. Переход квадратичной в линейную зависимость ДФВЛ от интенсивности накачки, согласно [7, 8], может быть связан с переходом спонтанной ДФВЛ в вынужденную.

Временные профили сигнала ДФВЛ, полученные с помощью ФЭУ 18 ЭЛУ-ФК (временное разрешение 2 нс), показаны на рис. 4 (а – профиль сигнала возбуждающего лазерного импульса; б – профиль импульса ДФВЛ при плотности мощности накачки меньше пороговой; в – импульс ДФВЛ при плотности мощности накачки, превышающей пороговую). Для сравнения на рис. 4,г представлен импульс спонтанной ДФВЛ, возбужденной в кювете. Видно, что при интенсивностях накачки выше пороговой длительность сигнала ДФВЛ в каплях не превышает длительность импульса накачки, что может свидетельствовать о вынужденном характере регистрируемого излучения.

Таким образом, временные характеристики ДФВЛ в каплях наряду с энергетическими и спектральными говорят о вынужденном характере излучения капли при накачке ИК-лазерным излучением.

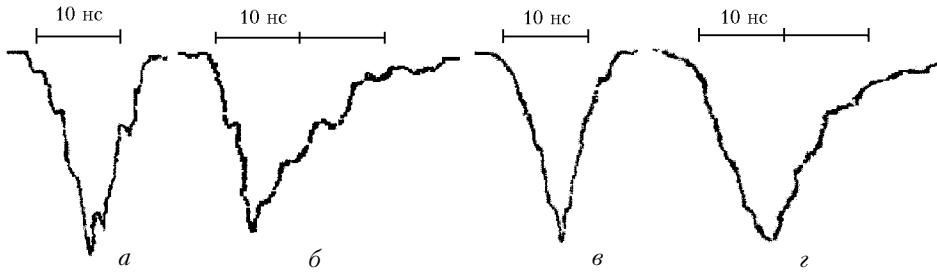


Рис. 4. Типичные осциллограммы импульсов ДФВЛ в каплях и кювете

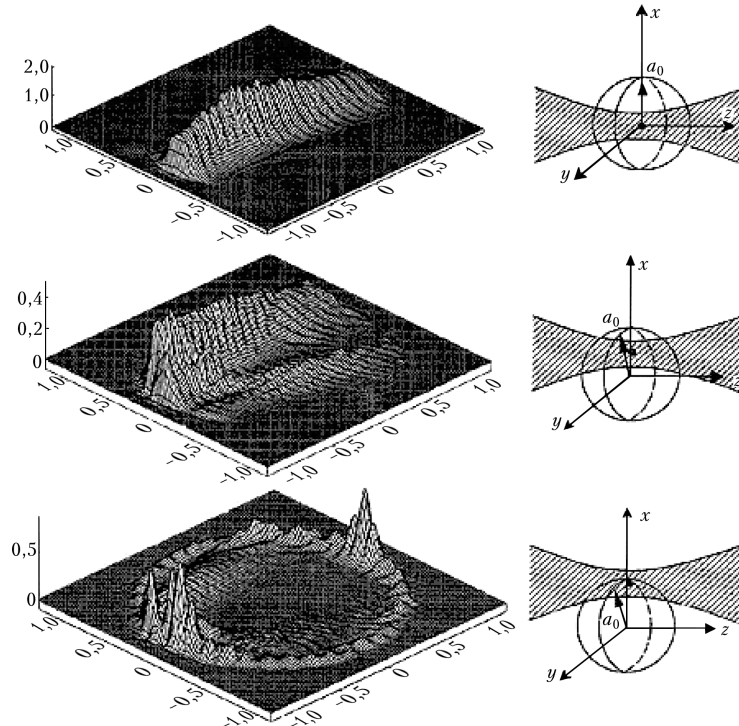


Рис. 5. Распределение интенсивности внутреннего оптического поля в сечении капли (a_0 – радиус капли, излучение распространяется справа налево)

Распределение внутреннего оптического поля (по нашим расчетам [9]) в жидких резонаторах должно зависеть от геометрии возбуждения. На рис. 5 приведена полученная в результате расчетов пространственная структура внутреннего оптического поля в сферической частице при различном положении возбуждающего пучка внутри сферы.

Оказалось, что при перемещении пучка от центра сферы к краю структура поля существенно меняется. При возбуждении края капли большая часть энергии накачки сосредоточена в приповерхностном слое сферы, что приводит к возбуждению высокодобротных мод «шепчущей галереи».

На рис. 6 показана зависимость интенсивности свечения от интенсивности накачки вдоль диаметра капли и в приповерхностную область. Видно, что энергетические пороги перехода квадратичной зависимости в линейную при накачке в приповерхностную область капли приблизительно в 2 раза меньше, чем при накачке по центру. При этом радиус пучка составлял 100 мкм, радиус капли 1,5 мм.

Существенное снижение порогов возникновения вынужденной ДВФ можно объяснить следующим

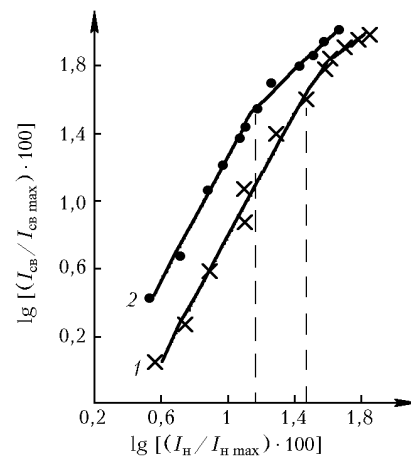


Рис. 6. Зависимость интенсивности ДФВЛ при различной геометрии возбуждения капли: накачка в центр (1), в край (2); $I_{n \max}$, $I_{sw \max}$ – максимальные значения интенсивностей накачки и свечения капли

образом. При накачке в центр капли определяющую роль в формировании лазерной генерации играет резонатор, эффективными зеркалами которого служат

сегменты сферической поверхности (коэффициент поглощения 2–4%). При возбуждении в край определяющая роль переходит к резонатору на модах «шепчущей галереи». При таком способе возбуждения потери на радиацию минимальны для лучей, распространяющихся под углами, близкими к углам полного внутреннего отражения. При этом возрастает вынужденное усиление из-за увеличения объема инвертированной среды за счет локализации энергии накачки в приповерхностном слое капли.

Таким образом, исследования энергетических, спектральных и временных характеристик ДФВЛ капля с красителем дали результаты, свидетельствующие о вынужденном характере люминесценции. При этом пороги возникновения вынужденной ДФВЛ определяются геометрией возбуждения капли.

1. Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Зуев В.Е., Кабанов А.М., Погодаев В.А. Нелинейная оптика атмосферного аэрозоля. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 260 с.
2. Мешалкин Ю.П. Органические и биологические люминофоры с двухфотонным возбуждением // Оптика и

спектроскопия. 1999. Т. 86. № 1. С. 63–65.

3. Donchenko V.A., Zemlyanov A.A., Zemlyanov A.I., Kibitkin P.P. Laser Induced Fluorescence in Dye Droplets // III International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers: Proc. SPIE. 1999. V. 4071. P. 372–381.
4. Лазеры на красителях / Под ред. Ф.П. Шефера. М.: Мир, 1976. 330 с.
5. Biswas A., Latifi H., Armstrong R.L., Pinnik R.G. Time-resolved spectroscopy of laser emission from dye-doped droplets // Opt. Lett. 1989. V. 14. № 4. P. 214–216.
6. Путхоф Г., Пантел Р. Основы квантовой электроники. М.: Мир, 1972. 384 с.
7. Горелик В.С., Кудрявцева А.Д., Соколовская А.И., Чернега Н.В. Влияние молекулярных столкновений на форму ИК-полос, возмущенных кориолисовым взаимодействием: система $\text{CH}_4\text{-Ar}$ // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 81. № 3. С. 409–413.
8. Богданов В.Л., Верховский Е.Б., Викторов Е.Н., Клочков В.П. Двухфотонное поглощение бифлуорофоров и составляющих их молекул // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 80. № 2. С. 203–207.
9. Donchenko V.A., Geints Yu.E., Zemlyanov D.A., Zemlyanov A.I., Kibitkin P.P. Nonlinear optical effects in liquid drops // Proc. of the 5-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Technologies. 2000. P. 207–208.

A.V. Danilov, V.A. Donchenko, A.I. Zemlyanov, D.A. Zemlyanov. Two-photon-excited luminescence in dye drops.

The results of the study of two-photon excited luminescence (TPEL) in drops at different ratios of the diameter of the stimulating beam and the size of a drop are presented. The luminescence of millimeter drops of rhodamin 6G in dybutylpholat was excited by laser IR radiation (the 1064 nm wavelenght, duration of a pulse of 10 ns, energy of a pulse of 10 mJ). The spectral, time, and power characteristics of luminescence in a drop show that at achievement of some threshold of pumping, the spontaneous TPEL transforms into stimulated TPEL. It is shown that the power thresholds of occurrence of the stimulated TPEL in drops are the order of magnitude lower, than in a continuous medium (in the cell).