

УДК 535.375.5: 621.373.826

Ящук В.П.¹, к.ф.-м.н., доц.,
Смалюк А.П.¹, асп.,
Ольховик Л.А.¹, інж.

V.P. Yashchuk¹, PhD,
A.P. Smaliuk¹, PhD stud.,
L.A. Olkhovik¹, Eng.

Вимушене комбінаційне розсіяння лазерного барвника НІС в багатократно розсіювальних середовищах.

Stimulated Raman scattering of NHC laser dye in multiple scattering media.

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13, e-mail: yavas@univ.kiev.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13, e-mail: yavas@univ.kiev.ua

Досліджено вимушене комбінаційне розсіяння (ВКР) лазерного барвника НІС (1,3,3,1',3',3'-гексаметиліндокарбоціанін- BF_4^-) в багато розсіювальних середовищах – БРС (везикулярній полімерній плівці та концентрованій суспензії мікрочастинок корунду в поліуретанакрилаті) при гелієвих температурах. ВКР виникає після появи в плівці хаотичної генерації (ХГ) і відбувається разом з нею. Всі лінії ВКР спостерігаються в межах спектра ХГ на фоні його суцільного контура. Кількість і інтенсивність ліній ВКР залежить від інтенсивності накачування і БРС. Інтенсивність ліній обмежена зсувом спектра ХГ із області їх локалізації. Найбільш різкі і інтенсивні лінії (біля семи ліній) спостерігаються в суспензії. Закономірності ВКР відповідають біхроматичному механізму збудження ВКР випромінюваннями накачування та ХГ на стоксових частотах.

Ключові слова: Багатократне розсіяння світла, хаотична генерація, вимушене комбінаційне розсіяння, везикулярні плівки, органічні барвники.

Stimulated Raman scattering (SRS) of NHC (1,3,3,1',3',3'-hexamethylindocarbocyanine- BF_4^-) laser dye in multiple scattering media - MSM (vesicular polymeric film and concentrated suspension of corundum micro particles in polyurethane acrylate) is investigated under helium temperature. SRS arises after random lasing (RL) onset and occurs together with it. All the SRS lines are observed within the range of RL spectrum on its continuous background. Number and intensity of the SRS lines depends on pump intensity and MSM. The lines intensity is limited by RL spectrum shift from the lines localization range due to reabsorption and reemission effect of RL radiation. Most sharpness and intensive lines (about seven ones) are observed in the micro particle suspension. Experimental regularity of SRS corresponds to bichromatic mechanism of its excitation by radiation of pump and RL at Stokes frequencies.

Key Words: Multiple light scattering, random lasing, stimulated Raman scattering, vesicular films, dyes.

Статтю представив д.ф.-м.н., проф. Макарець М. В.

Вступ

В результаті проведених раніше досліджень [1, 2] було встановлено, що в багатократно розсіювальних середовищах (БРС – концентрованих суспензіях діелектричних мікрочастинок, везикулярних плівок) вимушене комбінаційне розсіяння (ВКР) лазерних барвників проявляє специфічні властивості. Специфіка обумовлена тим, що в цих середовищах ВКР виникає лише одночасно з хаотичною генерацією (ХГ) барвника, яка виникає внаслідок зворотного зв'язку обумовленого багатократним розсіянням, що діє подібно до оптичного резонатора. Із-за нерезонансного характеру цього зв'язку спектр випромінювання ХГ є суцільним [3, 4] і не

містить модової структури характерної для звичайних лазерів з резонатором.

Монохроматичне випромінювання накачування і випромінювання ХГ з суцільним спектром створюють біхроматичне поле що резонує із тими молекулярними коливаннями молекул барвника, яким відповідають стоксові лінії в межах спектра ХГ. Внаслідок цього на частотах цих ліній збуджується ВКР, що проявляється у виникненні відповідних ліній на фоні суцільного спектра ХГ. Це дає можливість по спектрах вторинного випромінювання лазерних барвників в БРС визначати спектр комбінаційного розсіяння їх молекул. Відповідна методика була розроблена і апробована в [5].

Як витікає із механізму явища [5-7] ВКР можливе в БРС лише для лазерних барвників, оскільки лише вони здатні утворювати ХГ. При цьому необхідною умовою збудження ВКР є співпадіння спектра ХГ барвника із областю локалізації можливих стоксових ліній комбінаційного розсіяння світла (КРС). Однак пряме отримання спектрів КРС барвників є складною проблемою із-за сильного люмінесцентного засвічування, інтенсивність якого набагато переважає інтенсивність розсіяного світла. Тому ці спектри як правило невідомі. Однак, область локалізації можливих стоксових ліній може бути визначена виходячи із частот молекулярних коливань барвника, які проявляються в спектрах інфрачервоного (ІЧ) поглинання. Для абсолютної більшості барвників ці частоти лежать в діапазоні $500 - 1600 \text{ см}^{-1}$, що при збудженні другою гармонікою неодимового лазера відповідає довжинам хвиль можливих стоксових ліній 546 - 582 нм. Тому перспективними для дослідження ВКР в БРС є барвники, спектри ХГ яких знаходяться в цьому діапазоні.

Серед відомих лазерних барвників до таких належать досліджені раніше родамін 6Ж [1, 2, 5], родамін 575 [7] а також барвник №920 [5]. Розширення досліджень на інші барвники дозволяє розширити інформацію про деталі механізму ВКР в БРС. В даній роботі наводяться результати досліджень ВКР лазерного барвника НІС (1,3,3,1',3',3'-гексаметиліндокарбоціанін-BF₄-), який задовольняє згаданим вище умовам (довжина хвилі максимуму спектра люмінесценції $\lambda_{\text{макс}} = 576 \text{ нм}$).

Зразки та методика експерименту

Багаторозсіювальними середовищами, в яких досліджувалось ВКР барвника НІС, були везикулярна полімерна плівка та концентрована суспензія мікрочастинок корунду ($\bar{d} = 2$) в поліуретанакрілаті (ПУА). Полімерна плівка була нанесена на лавсанову плівку методом поливу. Везикули з середнім діаметром $\bar{d} = 2$ утворені в ній фотохімічним розкладом азидомісткого компонента полімера. Суспензія отримана фотополімеризацією ПУА з розчиненим в ній барвником.

Збудження ВКР здійснювалось другою гармонікою ітрій-алюмінієвого Nd³⁺ лазера з модуляцією добротності резонатора. Її інтенсивність регулювалась з допомогою нейтрально-сірих скляних фільтрів. Вторинне випромінювання зразків реєструвалось дифракційним спектрографом з КМОН (CMOS) матрицею із спектральним розділенням 0.3 нм за

один імпульс. Вимірювання проводились при гелієвих температурах для кращого узгодження спектра ХГ барвника із зазначеною вище областю локалізації можливих стоксових ліній і зменшення спектрального розширення ліній КРС. Для встановлення КРС походження ліній у спектрі вторинного розсіяння барвника використовувався неодимовий лазер на фосфатному склі із змінною довжиною хвилі випромінювання.

Експериментальні результати та їх аналіз

Із двох використаних БРС випромінювання ВКР краще проявлялось в концентрованій суспензії. Це обумовлено тим, що в везикулярній плівці при інтенсивному накачуванні спектр ХГ сповзає з області локалізації можливих стоксових ліній в довгохвильову область, в результаті чого лінії ВКР слабо виражені і спостерігаються в вузькому діапазоні інтенсивності накачування [6]. Це сповзання спричинено перепоглинанням випромінювання ХГ незбудженими молекулами барвника з наступним перевипромінюванням в довгохвильову область. Цей ефект сильно залежить від ефективності світлорозсіяння в зразку. В концентрованій суспензії цей ефект ослаблений і ВКР добре проявляється. Тому найкращі результати були отримані в суспензії.

На рис.1 наведена залежність ширини спектра вторинного випромінювання НІС в концентрованій суспензії мікрочастинок корунду від інтенсивності накачування I_p . Видно, що при інтенсивності $I_p > 0.05 \text{ МВт/мм}^2$ в зразку виникає випромінювання з вузьким спектром ($\approx 5 \text{ нм}$), яке відповідає виникненню ХГ. При подальшому збільшенні інтенсивності накачування ширина спектра знову зростає.

На рис. 2 наведена еволюція спектра вторинного випромінювання в залежності від інтенсивності

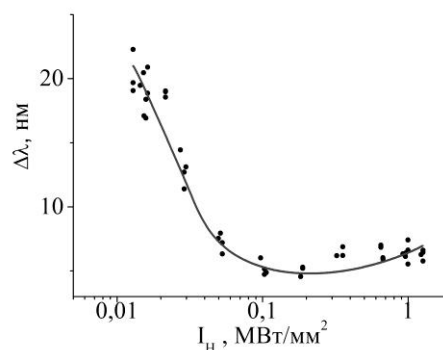


Рис. 1. Залежність ширини спектра випромінювання барвника НІС в концентрованій суспензії мікрочастинок корунду в ПУА від інтенсивності випромінювання накачування.

накачування в діапазоні існування ХГ. Як впливає із цих даних, одночасно з розширенням спектра ХГ на його фоні виникають вузькі (≈ 0.5 нм) спектральні лінії, інтенсивність яких нелінійно зростає при збільшенні I_n , що є характерною ознакою ВКР в БРС [1, 2]. Комбінаційна природа цих ліній підтверджується залежністю їх довжин хвиль від довжини хвилі випромінювання накачування.

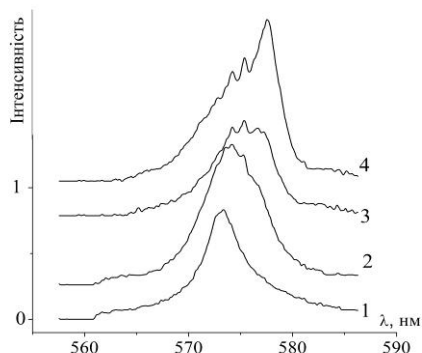


Рис. 2. Залежність контура спектра вторинного випромінювання лазерного барвника НІС в концентрованій суспензії мікрочастинок корунду в ПУА від інтенсивності накачування в області існування ХГ: $I_n = 0.1$ (1), 0.4 (2), 0.9 (3), 1.3 (4) МВт/мм².

Загалом в межах спектра ХГ при збудженні другою гармонікою неодимового лазера спостерігається сім ліній ВКР, які чітко проявляються в лінійчастій складовій спектра вторинного випромінювання зразка (рис.3). Чотири із них (570.8, 572.3, 573.9 і 575.1 нм) добре розділені, а решта три (576.7, 577.6, 578.7 нм) утворюють нерозділений триплет. Внаслідок накладання ліній триплет є найбільш інтенсивною смугою спектра ВКР барвника.

Іншою важливою ознакою ВКР-походження ліній є залежність їх інтенсивності від інтенсивності випромінювання ХГ (суцільної складової спектра вторинного випромінювання) на довжинах хвиль цих ліній, яке разом з випромінюванням накачування утворює біхроматичне збудження ВКР. Внаслідок цього лінії ВКР, які попадають на максимум спектра ХГ, мають значно вищу інтенсивність, ніж ті, що попадають на крила цього спектра (рис.3).

Кількість ліній ВКР, що спостерігається у вторинному випромінюванні НІС, зростає зі збільшенням I_n . Це обумовлено розширенням спектра ХГ в довгохвильову сторону, внаслідок чого охоплюється більш широкий діапазон локалізації стоксових ліній, що і призводить до їх появи у ВКР (рис.1). Відповідно до спектра ІЧ

поглинання НІС область локалізації можливих стоксових ліній знаходиться в діапазоні 560 – 582 нм. Спектр ХГ охоплює довгохвильову частину цієї області, якій відповідають коливання молекули барвника з найбільш інтенсивними лініями в ІЧ поглинанні. Ці коливання і проявляються у ВКР. Серед можливих стоксових ліній у ВКР не проявляється лише найбільш довгохвильова лінія 580.2 нм, якій відповідає коливання з інтенсивним ІЧ поглинанням. Причиною цього може бути те, що відповідна лінія припадає на край спектра ХГ, де інтенсивність випромінювання недостатня для збудження ВКР достатньої інтенсивності.

Внаслідок біхроматичного механізму збудження ВКР і розширення спектра ХГ в довгохвильову область спостерігається суттєва залежність відносної інтенсивності ліній ВКР від інтенсивності накачування (рис.4). Внаслідок розширення спектра ХГ при збільшенні I_n зростає переважно інтенсивність ХГ на довжині хвилі довгохвильових стоксових ліній, внаслідок чого зростає їхня відносна інтенсивність. Зміна відносної інтенсивності ліній дає можливість по чергово виділяти ці лінії на фоні суцільного контура ХГ, підбираючи для цього оптимальні інтенсивності накачування, при яких ці лінії найкраще проявляються. Зокрема для виділення довгохвильових ліній оптимальною є найбільша

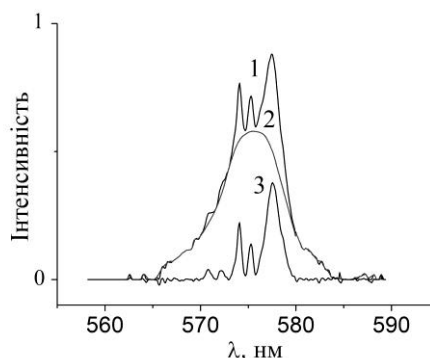


Рис. 3. Спектри вторинного випромінювання (1), ХГ (2) і ВКР (3) барвника НІС в концентрованій суспензії мікрочастинок корунду в ПУА при інтенсивності накачування $1,7$ МВт/мм².

інтенсивність накачування, а короткохвильових – деяка проміжна величина, при якій ці лінії достатньо інтенсивні, але не «забиваються» зростаючою інтенсивністю сусідніх більш довгохвильових ліній.

Загалом поведінка спектральних ліній вторинного випромінювання НІС в БРС аналогічна поведінці ВКР ліній родаміна 6G (R6G), детально дослідженого в роботах [1, 2, 5].

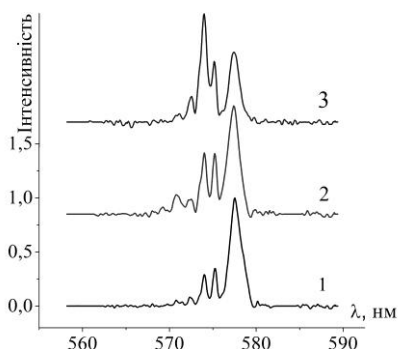


Рис. 4. Залежність лінійчастої складової спектра вторинного випромінювання барвника НІС в концентрованій суспензії мікрочастинок корунду від інтенсивності накачування: $I_n = 1.2$ (1), 1.6 (2), 2.2 (3) МВт/мм².

Враховуючи це, можна з упевненістю вважати, що лінії вторинного випромінювання НІС, обумовлені ВКР, яке ініціюється біхроматичним збудженням випромінювання накачування та ХГ.

ВКР в НІС однак відрізняється меншою інтенсивністю і різкістю спектральних ліній ніж в R6G і родаміна 575 (Rh575). Це спричинено згаданим вище сповзанням спектра ХГ із області локалізації стоксових ліній НІС в більш

Список використаних джерел

1. Яцук В.П., Тихонов Е.А., Пригодюк О.А. Влияние вынужденного комбинационного рассеяния на формирование спектра хаотической генерации органических красителей// Письма в ЖЭТФ. – 2010. – 91, № 4. – с.186 – 189.
2. Yashchuk Vasil P., Tikhonov E.A., Prygodiuk O.A. Stimulated Raman scattering of dyes under random lasing in polymeric vesicular films// Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – 535. – с.156 – 166.
3. Lawandy N.M. et al. Laser action in strongly scattering media// Nature. – 1994. – 368 – с.436 – 438.
4. Tikhonov E., et al. The dye activated polymers with added fine scattering particles as new lasing media// Solid State Phenomena. – 2003. – 94. – с.295.
5. Яцук В.П. и др. Резонансное вынужденное комбинационное раасеяние органических красителей в многократно рассеивающей среде как возможный метод определения их колебательного спектра// Квант. электр. – 2011. – 41, № 10. – с.875 – 880.
6. Яцук В.П. и др. Влияние перепоглощения и переизлучения на ВКР в полиметиновых красителях в многократно рассеивающих средах// Квант. электр. – 2013. – 43, № 12. – с.1127-1131.
7. Yashchuk Vasil P. et al. Specific appearing of stimulated Raman scattering in dyed multiple scattering media (2013) IEEE Xplore Digital Library. DOI: 10.1109/NLP.2013, 6646387. –p.48-49.

довгохвильову область, в результаті чого компонента біхроматичного збудження ВКР, обумовлена ХГ, слабне зі збільшенням накачування. Це не дозволяє використовувати для дослідження ВКР більш ефективні БРС, якими є везикулярні плівки.

Висновки

Досліджено вимушене комбінаційне розсіяння лазерного барвника НІС (1,3,3,1',3',3'-гексаметиліндокарбоціанін-BF4-) в везикулярній полімерній плівці та концентрованій суспензії мікрочастинок корунду в поліуретанакрилаті. Спостерігається ВКР на семи стоксових лініях, які розташовані довгохвильовій частині можливої області локалізації стоксових ліній, що визначена по спектру його ІЧ поглинання.

Закономірності виникнення ліній відповідають біхроматичному механізму збудження ВКР випромінюванням накачування та хаотичної генерації на відповідних стоксових частотах.

Інтенсивність ліній ВКР обмежена сповзанням спектра хаотичної генерації з області локалізації стоксових ліній внаслідок перепоглинання її випромінювання незбудженими молекулами барвника.

References

1. YASHCHUK, V., TIKHONOV, E. and PRYGODIUK, O. (2010) Effect of stimulated Raman scattering on the formation of the random lasing spectrum of dyes *JETP Letters*. **91**(4), p.174 – 177.
2. YASHCHUK, V., TIKHONOV, E. and PRYGODIUK, O. (2011) Stimulated Raman scattering of dyes under random lasing in polymeric vesicular films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **535**, p.156 – 166.
3. LAWANDY, N. et al. (1994) Laser action in strongly scattering media *Nature*. **368**, p.436 – 438.
4. TIKHONOV, E. et al. (2003) The dye activated polymers with added fine scattering particles as new lasing media. *Solid State Phenomena*. **94**, p.295-298.
5. YASHCHUK, V. et al. (2011) Stimulated resonance Raman scattering from organic dyes in a multiple-scattering medium as a potential probe of their vibrational spectra. *Quantum electronics*. **41**(10), p.875-880.
6. YASHCHUK, V. et al. (2013) Influence of reabsorption and reemission on stimulated Raman scattering of polymethine dyes in multiple scattering media. *Quantum electronics*. **43**(12), p.1127-1131.
7. YASHCHUK, V. et al. (2013) Specific appearing of stimulated Raman scattering in dyed multiple scattering media. *IEEE Xplore Digital Library*. [Online] DOI: 10.1109/NLP.2013, 6646387. p.48 – 49.

Надійшла до редколегії 11.04.14