

УДК 535.375.5: 621.373.826

Ящук В.П.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н., доц.,  
Комишан О.О.<sup>1</sup>, асп.,  
Сиромятников В.Г.<sup>1</sup>, д.х.н., проф.,  
Ольховик Л.А.<sup>1</sup>, інж.

V.P. Yashchuk<sup>1</sup>, PhD,  
O.O. Komyshan<sup>1</sup>, PhD stud.,  
V.G. Syromiatnikov<sup>1</sup>, Dr.Sci., Prof.,  
L.A. Olkhovik<sup>1</sup>, Eng.

### Вимушене комбінаційне розсіяння суміші барвників пірометена 597 і родаміна 6Ж у везикулярних полімерних плівках

### Stimulated Raman scattering of pyromethene 597 and rhodamine 6G mixture in vesicular polymeric films

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

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

Досліджено вимушене комбінаційне розсіяння (ВКР) суміші лазерних барвників пірометену 597 та родаміну 6Ж в везикулярних полімерних плівках. Показано, що із-за близькості їх спектрів поглинання і люмінесценції при інтенсивному збудженні другою гармонікою YAG-Nd<sup>3+</sup> виникає ВКР обох барвників, яке стимулюється їх хаотичною генерацією (ХГ). Випромінювання ВКР містить всі стоксові лінії барвників, що попадають в межі спектра ХГ.

Внесок кожного з барвників у випромінювання ВКР та ХГ визначається їх відносною концентрацією. При збільшенні концентрації одного з барвників спектр ХГ зсувається в довгохвильову сторону, послідовно ініціюючи всі стоксові лінії барвників в його межах.

При переважній концентрації одного барвника домінує його власна ХГ, яка стимулює не тільки власне ВКР, але й ВКР іншого барвника. Це може бути використано для розширення діапазону спостереження ліній ВКР останнього барвника при використанні його в суміші з першим барвником.

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

Stimulated Raman scattering (SRS) of pyromethene 597 and rhodamine 6G mixture in vesicular polymeric films is investigated. It is shown that their absorption and luminescence spectra coincide. Thus under intense excitation by the second harmonic of YAG-Nd<sup>3+</sup> both dyes SRS occurs, which is stimulated by their random lasing (RL). SRS radiation contains all Stokes lines of the dyes which are observed within the range of the RL spectrum.

The contribution of each of the dyes in SRS and RL radiation is determined by their relative concentration. With one of dyes concentration increasing the RL spectrum shifts to long-wavelength direction sequentially initiating all Stokes lines of dyes within it.

In the vast concentration of one dye its own RL dominates, which stimulates not only own SRS, but also other dye SRS. This can be used to extend the range of SRS lines observation of the last one dye when it is used in a mixture with the first dye.

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 багаторазово розсіювальних седовищах (БРС) при високих інтенсивностях ( $\geq 0.1$  МВт/мм<sup>2</sup>) збудження виникає вимушене комбінаційне розсіяння світла (ВКР) органічних лазерних барвників, яке протікає одночасно з їх хаотичною генерацією (ХГ) [1, 2]. Разом вони створюють спарений ефект ВКР-ХГ, в якому

випромінювання ХГ відіграє стимулюючу роль для ВКР. Це випромінювання, разом із зовнішнім лазерним збудженням, створює двокомпонентну накачку, яка збуджує вимушені коливання молекул барвника на частотах, стоксові лінії яких попадають в межі спектра ХГ. В результаті цього на всіх цих лініях виникає ВКР. Спектр випромінювання барвників стає квазілінійчатим, в якому на фоні суцільної складової, зумовленої

ХГ, спостерігаються стоксові ВКР, що відповідають ділянці спектра комбінаційного розсіяння в межах спектра ХГ. Це дає можливість отримувати спектри комбінаційного розсіяння світла (КРС) лазерних барвників за їхніми спектрами ВКР-ХГ в БРС [2]. Це розширює можливості спектроскопії КРС барвників, сильно ускладненої їх люмінесценцією, що спонукає використовувати більш складні методики [3-5].

Завдяки спареності ВКР та ХГ ділянка спектра КРС обмежена шириною спектра ХГ та можливостями його зміщення. В певних межах це зміщення може бути досягнуто зміною параметрів зразка БРС та інтенсивності накачування [6]. Однак, як показано в [7], діапазон реєстрації спектра КРС досліджуваного (розсіювального) барвника можна розширити, використовуючи додатковий (генеруючий) барвник, підібраний таким чином, щоб його спектр ХГ попав у потрібну ділянку спектра КРС досліджуваного барвника.

В [7] ця ідея була реалізована на парі барвників, підібраний так, щоб ХГ виникала лише в генеруючому барвнику, а ХГ розсіювального барвника була придушена. Це спрощувало інтерпретацію результатів, що було важливо для перевірки ідеї розширення. Однак для практичного застосування це непринципово, оскільки важливим є лише зміщення спектра ХГ в потрібний спектральний діапазон, а не належність випромінювання ХГ до певного барвника. Крім того, ця вимога ускладнює застосування методики, оскільки передбачає пошук певних комбінацій барвників.

В даній роботі проведені дослідження для більш загального випадку, коли ХГ мають можливість проявляти обидва барвники.

### Зразки та методика експерименту

Для досліджень були вибрана пара барвників пірометен 597 (Pm597) та родамін 6Ж (R6G), які мають практично ідентичні спектри поглинання та люмінесценції (рис. 1) і, отже, мають однакові можливості для ХГ. Єдиною необхідною вимогою до барвників із наведених в [6] була можливість їх одночасного збудження. Барвники вводились в полімерні везикулярні плівки разом (двокомпонентні плівки) і поодиночі (однокомпонентні плівки). Метод отримання та параметри плівок ідентичні наведеним в [7].

Виміри проводилися при температурі 77 К, при якій умови прояву ліній ВКР в спектрах ВКР-ХГ покращуються. Барвники в плівках збуджувались сфокусованим пучком ( $d \approx 0.8$  мм) другої гармоніки лазера YAG-Nd<sup>3+</sup> з модуляцією

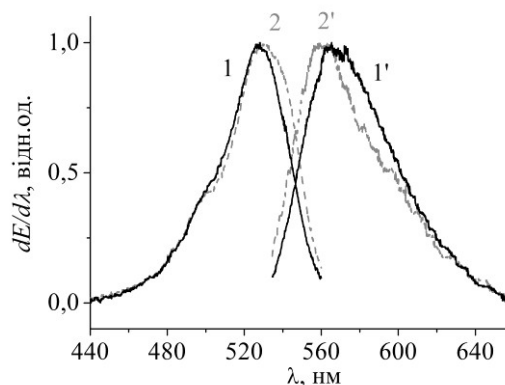


Рис.1. Спектри поглинання (1, 2) і люмінесценції (1', 2') родаміну 6Ж (1, 1') і пірометену 597 (2, 2') в полімерній плівці.

добротності ( $\tau = 15$  нс). Інтенсивність збудження змінювалася в межах  $1 \div 100$  МВт/см<sup>2</sup> нейтрально-сірими фільтрами. Спектри ВКР-ХГ реєструвалися за один імпульс дифракційним спектрографом з CMOS матрицею із спектральним розділенням 0.3 нм і записувались в файл. Розділення спектрів на суцільну і лінійчасту складову здійснювалось за допомогою спеціалізованої програми «Digitizer». Спектри КРС знаходились із спектрів ВКР-ХГ за методикою [2].

### Експериментальні результати та їх аналіз

На рис. 2 і рис. 3 наведені залежності спектрів випромінювання ВКР-ХГ двокомпонентних везикулярних плівок Pm597/R6G від концентрації одного із барвників при сталій концентрації іншого барвника.

Як видно із рис. 2, при збільшенні концентрації пірометена  $C_{Pm597}$  і сталій концентрації родаміна  $C_{R6G}$  спектр ВКР-ХГ розширюється і зміщується в довгохвильову область, що зумовлено посиленням ефекту перепоглинання випромінювання ХГ та наступного перевипромінювання в стоксову сторону, типового для барвників [6, 7]. Зміщення відбувається, починаючи з позиції, близької до спектра ВКР-ХГ однокомпонентної плівки R6G при концентрації 2 ммоль/л, тобто до спектра двокомпонентної плівки, в якій  $C_{Pm597} \rightarrow 0$ . Закінчується це зміщення на позиції, близькій до спектра ВКР-ХГ однокомпонентної плівки Pm597, тобто до спектра двокомпонентної плівки, в якій  $C_{R6G} \rightarrow 0$ .

Із цього витікає, що ХГ двокомпонентної плівки обумовлено випромінювання обох барвників, внески яких залежать від їх відносної концентрації у плівці. При малій концентрації  $C_{Pm597}$  ХГ обумовлено в основному R6G, при

великій - Pm597. При цьому спектр двокомпонентної плівки Pm597/R6G з концентраціями  $C_{Pm597}/C_{R6G} = 5/2$  ммоль/л додатково зсунутий в довгохвильову область відносно спектра однокомпонентної плівки R6G, що обумовлено збільшенням ефекту перепоглинання/перевипромінювання через більшу сумарну концентрацію барвників в двокомпонентній плівці.

Аналогічні трансформації спектра ВКР-ХГ спостерігаються і зі збільшенням  $C_{R6G}$  при  $C_{Pm597} = \text{const}$  (рис. 3): спектр також зсувається в довгохвильову сторону через зростання перепоглинання/перевипромінювання. Причому вплив концентрації R6G більший порівняно з Pm597, оскільки в родаміна менший стоковий зсув між спектрами люмінесценції та поглинання (рис. 1), що посилює цей ефект, який залежить від ширини області перекриття цих спектрів.

Таким чином, відносною концентрацією барвників можна змінювати внески випромінювання ХГ окремих барвників в загальне випромінювання ХГ двокомпонентної плівки, а загальною концентрацією – зміщувати спектр ХГ по спектральній осі.

Із порівняння лінійчатої структури спектрів ВКР-ХГ двокомпонентних плівок (криві 2-4) із спектром комбінаційного розсіяння R6G (крива 5) на рис. 2, видно, що в них проявляються лінії КРС останнього. Причому при збільшенні  $C_{Pm597}$  в спектрі ВКР-ХГ

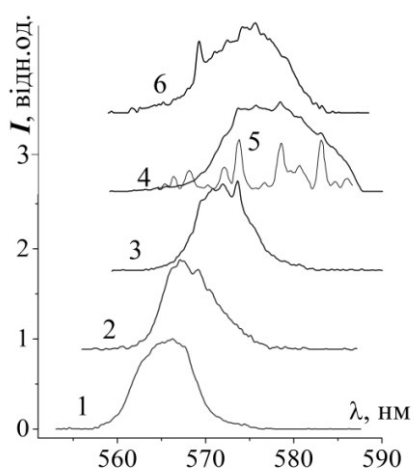


Рис. 2. Спектри ВКР-ХГ двокомпонентних везикулярних плівок Pm597/R6G в залежності від концентрації Pm597: 1.25/2 (2), 2.5/2 (3), 5/2 (4) ммоль/л при інтенсивності накачування 0,85 МВт/мм<sup>2</sup>; 5– спектр комбінаційного розсіяння R6G, побудований по даних SERRS [4]; 1, 6 – спектри ВКР-ХГ однокомпонентних везикулярних плівок R6G (1) і Pm597 (6) з концентрацією барвників 2 і 5 ммоль/л відповідно.

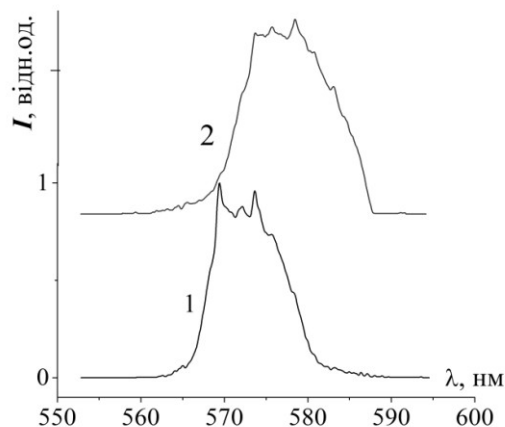


Рис. 3. Спектри випромінювання двокомпонентної везикулярної плівки Pm597/R6g в залежності від концентрації R6G: 1/5 (1), 2/5 (2) ммоль/л при інтенсивності накачування 0,85 МВт/мм<sup>2</sup>.

з'являються нові стокові лінії R6G, які не спостерігалися в однокомпонентній плівці R6G. Оскільки, при  $C_{Pm597} > C_{R6G}$  ХГ двокомпонентної плівки зумовлена Pm597, то це означає, що ВКР родаміна 6Ж ініціюється ХГ пірометена 597. Тобто лінії КРС R6G, які не проявлялися в спектрі ВКР-ХГ однокомпонентної плівки  $C_{R6G} = 2$  ммоль/л, чітко проявляються в спектрі ВКР-ХГ двокомпонентної плівки Pm597/R6G за рахунок ХГ додатково введеного барвника Pm597.

На рис. 4 наведені спектри КРС, отримані із спектрів ВКР-ХГ однокомпонентних Pm597 (1), R6G (2) і двокомпонентних Pm597/R6G (3, 4) везикулярних плівок. Видно, що в спектрах КРС двокомпонентних плівок з концентраціями  $C_{Pm597} > C_{R6G}$  проявляються всі стокові лінії R6G в межах відповідних спектрів ХГ (виділені пунктирами, що з'єднують спектри 2 і 3). Тобто, якщо в цій парі барвників R6G вважати досліджуваним барвником, а Pm597 – додатковим, то введення останнього дозволяє спостерігати всі стокові лінії досліджуваного барвника.

Крім ліній досліджуваного барвника в спектрі КРС двокомпонентної лінії проявляються також і лінії додаткового (Pm597) барвника (виділені пунктирами, що з'єднують спектри 1 і 3). При практичному застосуванні методики ці спектри невідомі, в зв'язку з чим виникає потреба розділення спектрів КРС окремих барвників в спектрі двокомпонентної плівки. Це вирішується за допомогою спектрів КРС двокомпонентних плівок з різними відносними концентраціями барвників: із спектрів 3 і 4 видно, що інтенсивність характерної для Pm597 лінії  $\lambda = 569,5$  нм відносно решти ліній, що належать R6G, залежить від  $C_{Pm597}/C_{R6G}$ .

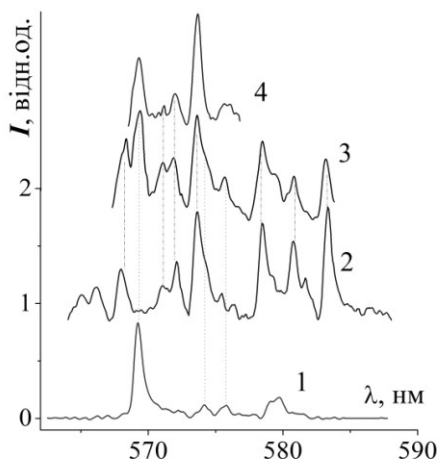


Рис. 4. Спектри КРС, отримані із спектрів ВКР-ХГ везикулярних однокомпонентних Рm597 (1) R6G (2) і двокомпонентних Рm597/R6G (3, 4) плівок з концентрацією барвників: 5/2 ммоль/л (3) і 2.5/2 ммоль/л (4).

#### Список використаних джерел

1. Ящук В.П. Влияние вынужденного комбинационного рассеяния на формирование спектра хаотической генерации органических красителей/ В.П. Ящук, Е.А. Тихонов, О.А. Пригодюк // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – 91, № 4. – с.186 – 189.
2. Yashchuk V.P. Stimulated Raman scattering of dyes under random lasing in polymeric vesicular films/ V.P. Yashchuk, E.A. Tikhonov, O.A. Prygodniuk// Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – 535. – с.156 – 166.
3. Herrmann J. Transverse excitedstimulated resonance Raman scattering/ J. Herrmann, B. Wilhelmi//Optics communications – 1976. – 19, №3. – с.420-422.
4. Meixner A.J. Nanoscale surface enhanced resonance Raman scattering spectroscopy of single molecules on isolated silver clusters/ A.J. Meixner, T. Vosgrone, M. Sackrow // Journal of Luminescence. – 2001. - 94-95. – с.147.
5. Центр М.Я. Спектры резонансного спонтанного комбинационного рассеяния (РСКР) криптоцианина в кристаллическом и адсорбированном состояниях /М.Я. Центр, Я.С. Бобович, Н.М. Белявская// Оптика и спектроскопия. – 1973. – 34, №1. - с.82.
6. Ящук В.П. Влияние перепоглощения и переизлучения на ВКР в полиметиновых красителях в многократно рассеивающих средах/ В.П. Ящук, А.О. Кобышан, О.А. Пригодюк, А.А. Ищенко, Л.А. Ольховик// Квант. электроника. – 2013. – 43, № 12. – с.1127-1131.
7. Ящук В.П. Використання вторинного випромінювання суміші барвників для визначення спектрів їх комбінаційного розсіяння/ В.П. Ящук, О.О. Комишан // Вісник КНУ імені Т.Шевченка, серія фіз.-мат.наук– 2014. – 1 – с.309-312.

#### Висновки

Показано, що в везикулярних плівках при збудженні суміші лазерних барвників пірометена 597 і родаміна 6Ж, що мають близькі спектри поглинання та люмінесценції, виникає вимушене комбінаційне розсіяння світла обох барвників, яке стимулюється їх хаотичною генерацією. Це співвідношення між внесками барвників у випромінювання ХГ і ВКР залежить від їх відносної концентрації. При переважній концентрації одного з барвників домінує його ХГ, яка стимулює не тільки власне ВКР, але й ВКР іншого барвника.

Стимулювання ВКР одного барвника хаотичною генерацією іншого барвника може бути використане як метод розширення діапазону реєстрації спектра КРС першого по їх випромінюванню в багатократно розсіювальних середовищах при інтенсивному збудженні.

#### 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. HERRMANN, J., WILHELMI, B. (1976) Transverse excitedstimulated resonance Raman scattering *Optics communications*, **19**(3), p.420.
4. MEIXNER, A., VOSGRONE, T., SACKROW, M. (2001) Nanoscale surface enhanced resonance Raman scattering spectroscopy of single molecules on isolated silver clusters. *Journal of Luminescence*, **94-95**, p.147.
5. CENTER, M., BOBOVICH, Y., BELYAVSKAYA, N. (1973) Resonance spontaneous Raman scattering spectra (RSRS) of cryptocyanine in crystalline and adsorbed states *Optics and Spectroscopy*, **34** (1), p.82.
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. (2014) The secondary radiation of dye mixture using to determine their Raman spectra. *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv, Series Physics & Mathematics*, (1), p.309-312.

Надійшла до редколегії 13.08.14