

07;12

Световое возбуждение комбинационных оптических процессов импульсно-периодическим лазером в ультрадисперсной среде

© В.С. Горелик, И.А. Рахматуллаев

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

(Поступило в Редакцию 30 марта 2004 г.)

Предложен новый метод получения спектров комбинационного рассеяния света и двухфотонно-возбуждаемой люминесценции в ультрадисперсных средах. Метод основан на использовании световодов для ввода возбуждающего излучения в образец и вывода вторичного излучения из ультрадисперсной среды, расположенной в резонаторной металлической кювете. Возбуждение спектров осуществлялось импульсно-периодическим источником света — лазером на парах меди, а их регистрация проводилась с применением системы стробирования. Разработанная методика обеспечила высокий контраст спектров вторичного излучения по отношению к возбуждающему излучению, что позволило проводить молекулярный анализ ультрадисперсных сред на основе использования малогабаритного одинарного монохроматора.

Введение

Ультрадисперсные среды в настоящее время широко используются в различных областях: при создании фармацевтических препаратов, химических реагентов, пищевых продуктов, парфюмерных изделий и т.д. В связи с этим возникает задача проведения молекулярного анализа таких сред для установления типов составляющих компонентов, их структуры и т.д. Перспективным для решения такой задачи представляется метод, основанный на анализе соответствующих спектров комбинационного рассеяния света и их нелинейных аналогов с использованием в качестве источников возбуждающего излучения современных лазеров.

Следует отметить, что эффективное сечение спонтанного комбинационного рассеяния (КР) для многих материалов чрезвычайно мало ($\sim 10^{-28} \text{ cm}^2$), что требует использования достаточно большой плотности мощности возбуждающего излучения для надежной регистрации спектров КР. Использование еще более интенсивных источников света требуется для анализа нелинейных аналогов спонтанного КР гиперкомбинационного рассеяния (ГКР) и двухфотонно-возбуждаемой люминесценции (ДВЛ) [1–5].

Как было показано в работе [5], весьма эффективным для регистрации спектров как спонтанного КР, так и его нелинейных аналогов является использование импульсно-периодических лазеров на парах металлов, в частности лазера на парах меди.

В обычно применяемой методике регистрации спектров комбинационных процессов в конденсированной среде лазерное излучение фокусируется внутри 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 предлагается новая методика возбуждения комбинационных оптических процессов в ультрадисперсных средах. Методика основана на использовании кварцевого световода для ввода возбуждающего лазерного излучения в рассеивающую среду, помещаемую в металлическую резонаторную кювету, и дополнительных световодов для вывода вторичного излучения из этой кюветы.

Методика эксперимента

Принципиальная схема выполненного эксперимента приводится на рис. 1. Установка включает в себя лазер на парах меди (1), генерирующий излучение в

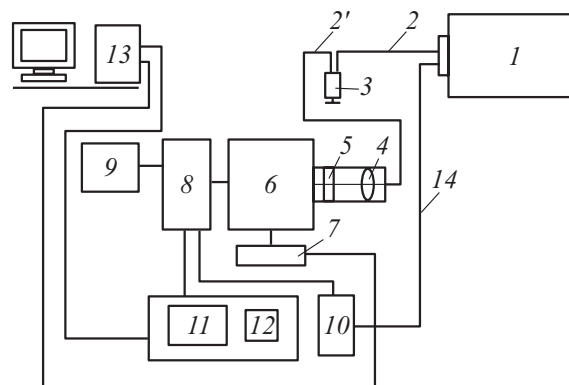


Рис. 1. Принципиальная схема установки для исследования объемного вторичного излучения в конденсированных средах при импульсно-периодическом лазерном возбуждении: 1 — лазер; 2, 2' — световоды; 3 — кювета с анализируемым образцом; 4 — линза; 5 — фильтр; 6 — монохроматор; 7 — блок управления монохроматором;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

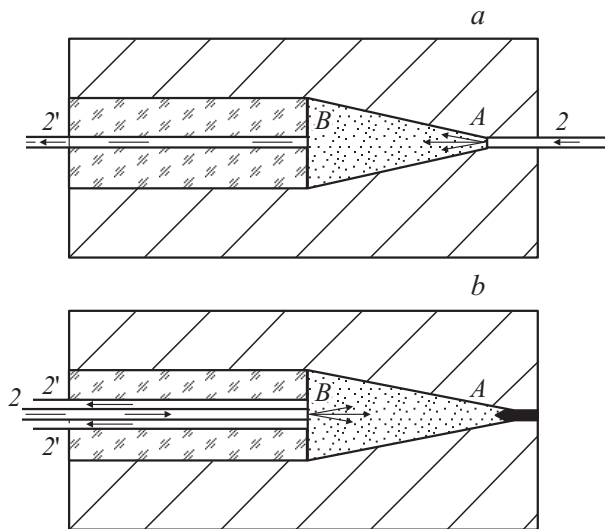


Рис. 2. *a* — принципиальная схема кюветы с конусным резонатором „на просвет“: 2 — световод, вводящий лазерное излучение в кювету, 2' — световод, выводящий вторичное излучение; *b* — принципиальная схема кюветы с конусным резонатором „на отражение“: 2 — световод, вводящий лазерное излучение в кювету, 2' — световоды, выводящие вторичное излучение.

видимой области спектра с длинами волн $\lambda = 510.6$ и 578.2 nm. Лазерная генерация осуществлялась в виде коротких импульсов (20 ns), следующих с частотой повторения 16 kHz. С помощью светофильтра выделялась лишь одна из линий генерации ($\lambda = 510.6$ nm), средняя мощность которой составляла 0.5 W. Возбуждающее излучение лазера (1) с помощью световода (2) направлялось внутрь кюветы с образцом (3). Принципиальная схема используемых кювет показана на рис. 2.

Рис. 2, *a* иллюстрирует кювету, используемую в схеме „на просвет“. При этом возбуждающее излучение вводилось в конусный резонатор, вырезанный в металлическом цилиндре из алюминия. Кварцевый световод (2), „несущий“ возбуждающее излучение, заканчивался вблизи вершины конусного резонатора (в точке А). Вещество в виде ультрадисперсной поликристаллической среды помещалось в конусный резонатор. Вследствие многократного рассеяния света в веществе внутри резонатора интенсивность комбинационных оптических процессов резко возрастала по сравнению со схемами без использования резонатора. При этом близость металлической поверхности с высокой теплопроводностью металла (алюминий) обеспечивала эффективный отвод тепла от области наибольшей интенсивности возбуждающего излучения. Вторичное излучение в точке В входило в другой световод (2') направляющий его ко входной щели монохроматора МСД-2 (6) с помощью линзы (4).

На рис. 2, *b* показано принципиальное устройство кюветы в схеме „на отражение“. В этом случае вблизи вершины конуса А устанавливалась металлическая „за-

глушка“. Излучение от лазера подводилось через световод 2, расположенный по оси кюветы; вторичное излучение выводилось из кюветы с помощью световодов 2', сдвинутых относительно оси кюветы. Перед входной щелью монохроматора устанавливались абсорбционные светофильтры (5) типа ПС-11 или ОС-11 для подавления возбуждающего излучения. У выходной щели монохроматора находился фотоумножитель ФЭУ-106 (8). Блок питания фотоумножителя (9) обеспечивал стабилизированное напряжение $U = 2$ kV, необходимое для усиления электрических импульсов, возникающих в фотоумножителе в результате попадания на фотокатод световых квантов, обусловленных комбинационным рассеянием и люминесценцией в исследуемом образце. 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 ns. Линия задержки (12) позволяла подавать строб-импульс для „открывания“ усилителя в диапазоне 0–100 ns 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.

Система регистрации со стробированием позволяла с высокой чувствительностью (до 10^{-15} W) регистрировать сигналы вторичного излучения. При этом использование линии задержки с временными „воротами“ давало возможность анализировать спектры „быстрых“ и „замедленных“ процессов в диапазоне 0–100 ns.

В качестве ультрадисперсных сред использовались размельченные порошки органических веществ: 1) $C_{24}H_{16}O_2$ (РОРОР), 2) $(C_6H_5CH)_2$ (стильбен), 3) $C_{15}H_{11}NO$ (РРО).

Экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре.

Результаты исследования

На рис. 3 приводятся полученные спектры ДВЛ РОРОР (1), РРО (2) и стильбена (3), зарегистрированные по схеме „на отражение“. При этом перед входной щелью спектрометра устанавливался светофильтр ПС-11, подавляющий излучение с длиной волны 510.6 nm и пропускающий излучение в ближней ультрафиолетовой и синей областях спектра. Как видно из этого рисунка, представленный спектр ДВЛ РОРОР имеет вид достаточно узкой полосы, расположенной в видимой области (430–500 nm) с $\lambda_{max} = 460$ nm. Спектр

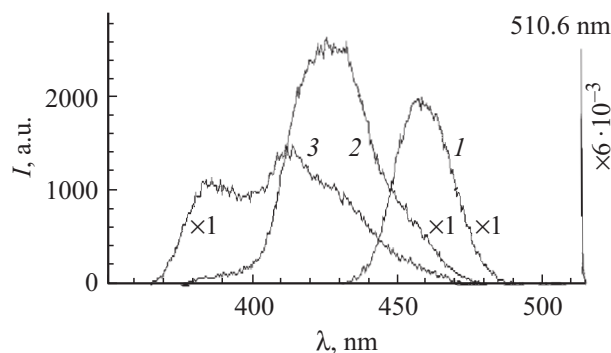


Рис. 3. Спектры ДВЛ РОРОР (1), РРО (2) и стильбена (3) в световодной кювете (схема „на отражение“). Напряжение на ФЭУ 1600 V.

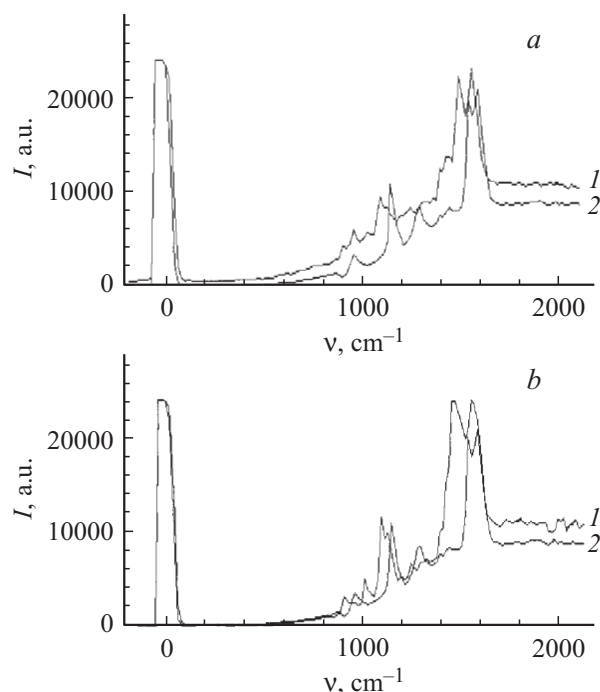


Рис. 4. *a* — спектры КР РРО (1) и стильбена (2) по схеме „на отражение“ (напряжение на ФЭУ 1600 V), *b* — „на отражение“ (напряжение на ФЭУ 1600 V).

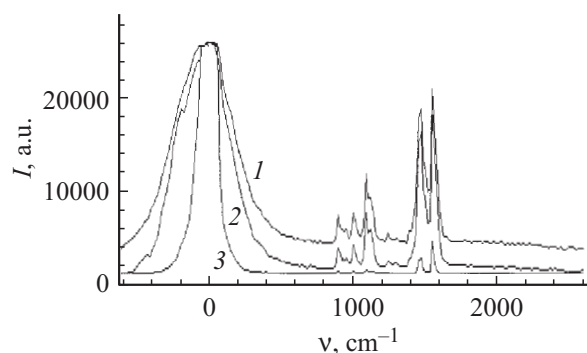


Рис. 5. Спектры КР РОРОР, полученные при различных временах задержки (схема „на просвет“). 1 — задержка 0, 2 — 25, 3 — 50 ns. Напряжение на ФЭУ 1600 V.

ДВЛ РРО расположен в более коротковолновом диапазоне (380–480 nm) и характеризуется максимумом $\lambda_{\max} = 425$ nm. Зарегистрированный спектр ДВЛ стильбена состоит из двух характерных пиков ($\lambda = 385$ и 415 nm) и расположен в области 370–480 nm (рис. 3).

На рис. 4, *a* показаны спектры КР РРО (1) и стильбена (2), полученные по схеме „на отражение“. При этом перед входной щелью монохроматора устанавливался фильтр ОС-11. Как видно из этого рисунка, спектр КР РРО состоит из нескольких пиков. Самый интенсивный пик имеет частоту 1553 cm^{-1} . В спектре КР стильбена также имеется несколько пиков, при этом самый интенсивный пик находится на частоте 1593 cm^{-1} .

На рис. 4, *b* приведен спектр КР РОРОР (кривая 1), полученный по схеме „на отражение“. При этом перед входной щелью находился фильтр ОС-11. Здесь же для сравнения показан спектр КР стильбена (2). Из всех исследованных веществ самый большой сигнал КР давал РОРОР (см. таблицу).

Сравнительные характеристики спектров КР и ДВЛ для некоторых ароматических соединений

Вещество	ν, cm^{-1}	K_S	λ, nm	K_L	Структурная формула
РОРОР	1550	0.38	460	0.09	<chem>c1ccc(cc1)-c2nc3ccccc3o2</chem>
РРО	1553	0.31	425	0.16	<chem>c1ccc(cc1)-c2nc3ccccc3o2</chem>
Стильбен	1593	0.28	415	0.08	<chem>c1ccc(cc1)-C#C-c2ccccc2</chem>

Примечание. K_S — эффективный коэффициент преобразования первичного излучения (I_0) в КР (I_S): $K_S = I_S/I_0$. K_L — эффективный коэффициент преобразования первичного излучения (I_0) в ДВЛ: $K_L = I_L/I_0$; I_0, I_S, I_L — интенсивности в максимуме.

Рис. 5 иллюстрирует сравнения спектров КР РОРОР, полученные при различных задержках (схема „на просвет“): 0.25 и 50 ns. В этом случае никакие светофильтры перед входной щелью монохроматора не устанавливались, так как наблюдаемая интенсивность возбуждающего излучения несущественно превышает интенсивность спектра КР. При увеличении задержки интенсивность непрерывного фона резко падает; в то же время спектр КР наблюдается даже при достаточно больших задержках (50 ns).

Некоторые сравнительные характеристики спектров КР и ДВЛ приведены в таблице.

Обсуждение результатов

В случае двухфотонного поглощения света от одного источника экспоненциальный закон уменьшения интенсивности $I(x) = I_0 \exp(-k_1x)$ заменяется гипербо-

лическим [6]

$$I_x = I_0 / (1 + k_2 x),$$

где $\beta I_0 = k_2$ — коэффициент двухфотонного поглощения, β — константа двухфотонного поглощения с размерностью в системе СИ: $[\beta] = \text{м}/\text{Вт}$.

В данной работе мы использовали световод диаметром $100 \mu\text{м}$; при этом импульсная мощность генерации лазера составляла около 10^4Вт . Таким образом, на выходе световода интенсивность излучения составляла $I_0 = 10^8 \text{Вт}/\text{см}^2$. Если использовать значение $\beta = 5 \cdot 10^{-11} \text{м}/\text{Вт}$ (типичное значение для молекулярных сред) [7], то при интенсивности $I_0 = 10^8 \text{Вт}/\text{см}^2$ мы имеем $k_2 = 50 \text{м}^{-1} = 0,5 \text{см}^{-1}$. Таким образом, при используемых режимах возбуждения достаточно интенсивный сигнал ДВЛ должен формироваться на длинах кюветы $\sim 1 \text{см}$.

Наблюдаемые спектры ДВЛ в исследуемых веществах можно объяснить как результат двухфотонного возбуждения электронных состояний и последующего перехода молекулы на колебательные подуровни основного электронного S_0 -состояния. При этом коротковолновый край наблюдаемых спектров соответствует $\pi^*-\pi$ -электронному переходу бензольного кольца. Длинноволновый край наблюдаемого спектра ДВЛ можно объяснить проявлением колебательных подуровней основного состояния молекулы.

Заключение

Таким образом, в данной работе разработана методика световодного возбуждения комбинационных оптических процессов в конденсированных средах, а также получены соответствующие спектры комбинационного рассеяния и двухфотонно-возбуждаемой люминесценции некоторых ароматических веществ (РРО, РОРОР, стильбен). При этом реализован режим несущественного нагрева вещества лазерным излучением, обеспечивающий возможность многократных измерений без деструкции образца. Показано, что при использовании металлической резонаторной кюветы исследуемые вещества характеризуются относительно высокой интенсивностью вторичного излучения. В частности, эффективный коэффициент преобразования возбуждающего излучения в КР (K_S) составляет для РОРОР 0.38, для РРО — 0.31 и для стильбена — 0.28. Эффективный коэффициент преобразования возбуждающего излучения в ДВЛ (K_L) составляет для РОРОР 0.09, для РРО — 0.16 и для стильбена — 0.08.

Таким образом, разработанная методика позволяла регистрировать сигналы объемного вторичного излучения ультрадисперсных сред с высоким контрастом по отношению к первичному (возбуждающему) излучению без разрушения анализируемых объектов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 02-02-16221).

Список литературы

- [1] *Агальцов А.М., Горелик В.С., Сущинский М.М.* // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. С. 386–389.
- [2] *Agaltzov A.M., Gorelik V.S.* // J. Russ. Las. Res. 1996. Vol. 17. P. 431–455.
- [3] *Babenko V.A., Gorelik V.S., Sychev A.A.* // J. Russ. Las. Res. 1999. Vol. 20. P. 152–171.
- [4] *Горелик В.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 6. С. 1181–1184.
- [5] *Агальцов А.М., Горелик В.С., Рахматуллаев И.А.* // Опт. и спектр. 1995. Т. 79. № 6. С. 959–962.
- [6] *Бредихин В.И., Галанин М.Д., Генкин В.Н.* // УФН. 1973. Т. 110. Вып. 1. С. 3–43.
- [7] *Горелик В.С., Кудрявцева А.Д., Соколовская А.И., Чернега Н.В.* // Опт. и спектр. 1996. Т. 81. № 3. С. 409–413.