

Исследование спектров двухфотонного возбуждения органических соединений, поглощающих в УФ диапазоне длин волн

В.А.Бабенко, А.А.Сычев

Предложена методика регистрации спектров двухфотонного возбуждения (ДФВ) органических соединений с помощью перестраиваемых в диапазоне 550–640 нм пикосекундных импульсов излучения лазера на красителях. Получены спектры ДФВ для органических сцинтилляторов и медицинских препаратов – паратерфенила в жидкой и твердой фазах, монокристалла стильбена и порошка стрептоцида, имеющих полосу однофотонного поглощения в области 270–350 нм. Показано, что зарегистрированная вибронная структура в спектрах ДФВ исследованных объектов не зависит от их агрегатного состояния и является индивидуальной характеристикой вещества.

Ключевые слова: двухфотонное возбуждение, однофотонное поглощение, вибронная структура спектров.

1. Введение

Двухфотонное возбуждение (ДФВ) является одним из способов накачки сред, которые потенциально могут использоваться в качестве активных материалов для лазеров УФ диапазона. Поскольку ДФВ является нелинейным процессом, эффективная накачка таких сред может быть реализована с помощью излучения ультракоротких световых импульсов лазеров видимого диапазона. Длина волны излучения таких лазеров должна определяться особенностями спектра ДФВ среды, который значительно отличается от известных спектров однофотонного поглощения (ОФП). Различие между спектрами ДФВ и ОФП обусловлено разными правилами отбора для двухквантовых и одноквантовых переходов [1]. В связи с этим спектроскопия ДФВ дает информацию о вибронных состояниях молекул, не регистрируемых методами спектроскопии ОФП.

Целью настоящей работы является разработка методики регистрации спектров ДФВ и исследование этих спектров для сред, поглощающих в УФ диапазоне длин волн (270–350 нм).

2. Объекты исследования

Нами исследовались УФ сцинтилляторы, которые могут использоваться в качестве активных лазерных материалов, а также биологические объекты и медицинские препараты. В качестве возбуждающих световых импульсов представляло интерес использовать световые импульсы пикосекундной длительности, которые в сочетании с высокой пиковой интенсивностью, достигающей 10^{10} Вт/см², обладают относительно малой энергией. Вследствие этого при их взаимодействии с веществом деструктивные тепловые эффекты играют незначительную роль, что, например, может быть важно при изуче-

нии медицинских и биологических объектов. Для исследования спектров ДФВ использовалась методика регистрации интенсивности во всей полосе флуоресценции объектов при изменении длины волны возбуждения среды в поле излучения перестраиваемого по длинам волн лазера накачки.

3. Экспериментальная установка

Для реализации режима генерации ультракоротких световых импульсов с перестройкой по длинам волн была выбрана схема лазера на красителе с синхронной накачкой импульсами излучения длительностью 30 пс второй оптической гармоники Nd:YAG-лазера с пассивной синхронизацией мод. Схема лазерной установки показана на рис. 1. Лазер на красителе, выполненный по те-

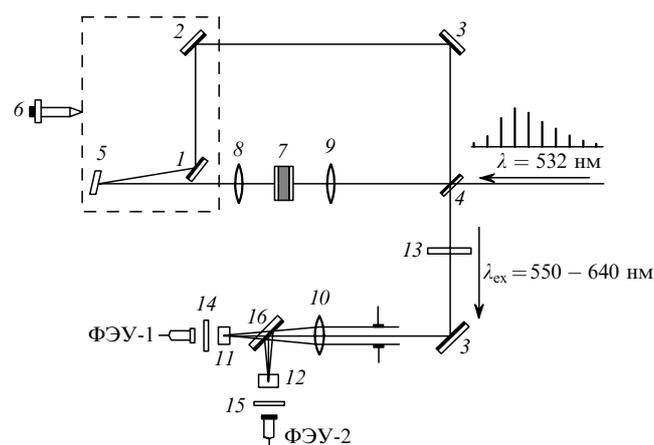


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1–4 – зеркала лазера на красителе; 5 – дифракционная решетка (600 штр./мм); 6 – регулировочный винт настройки длины резонатора; 7 – кювета с раствором красителя; 8, 9, 10 – линзы с фокусными расстояниями 100, 136 и 100 мм соответственно; 11 – исследуемый образец; 12 – объект сравнения (стекло ЖС10); 13 – светофильтр, отсекающий излучение накачки ($\lambda = 532$ нм); 14 – светофильтр, выделяющий излучение в спектральном диапазоне 330–380 нм; 15 – светофильтр, выделяющий излучение в спектральном диапазоне 380–430 нм; 16 – разделительное зеркало; ФЭУ-1, ФЭУ-2 – фотомножители.

В.А.Бабенко, А.А.Сычев. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

Поступила в редакцию 17 июня 2004 г., после доработки – 16 сентября 2004 г.

лескопической схеме, был образован зеркалами 1–4 и дифракционной решеткой 5 (600 штр./мм), при повороте которой осуществлялась перестройка длины волны генерации. В генераторе использовались спиртовые растворы красителей родамина 6Ж, родамина С и родамина 101 в кювете 7 толщиной 3 мм с продольной накачкой. Кювета располагалась вблизи области фокальной перетяжки лазерного пучка. Для эффективного перераспределения энергии лазерного излучения по одному из направлений (в нашем случае – по часовой стрелке) была выбрана телескопическая схема с линзами 8 и 9, имеющими разные фокусные расстояния. Оптимальным оказалось использование линз с фокусными расстояниями $f_8 = 100$ мм и $f_9 = 136$ мм. При этом удалось получить отношение интенсивностей излучения, распространяющегося в противоположных направлениях, равное 10, т. е. практически была реализована однонаправленная генерация лазера на красителе.

Дополнительным условием эффективной генерации перестраиваемого по длинам волн лазера на красителе, кроме параметров телескопа, типа и концентрации красителя, была необходимость подстройки полной длины его резонатора. Эта операция выполнялась с помощью регулировочного винта 6, осуществляющего параллельное смещение отдельного узла лазера, на котором были жестко укреплены дифракционная решетка и зеркала 1, 2 (см. рис.1). Излучение лазера на красителе, так же как и излучение накачки, представляло собой пучок УКИ длительностью 30 пс. Регистрация длительности импульсов накачки и генерации лазера на красителе осуществлялась скоростной фотоэлектронной камерой «Агат» с временным разрешением 2 пс.

4. Методика эксперимента

Излучение лазера на красителе, перестраиваемое в спектральном диапазоне длин волн 550–640 нм, с помощью зеркала 16 разделялось на два пучка, каждый из которых фокусировался линзой 10 ($f_{10} = 100$ мм). Один пучок направлялся на исследуемый объект 11, другой – на объект сравнения 12. В качестве объекта сравнения использовалось стекло ЖС10, содержащее поликристаллы сернистого кадмия и имеющее сильное поглощение в УФ области спектра, но прозрачное для излучения с длиной волны $\lambda \geq 400$ нм. Как показали наши предварительные исследования, интенсивность двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции в спектральной полосе от 380 до 430 нм для такого стекла пропорциональна квадрату интенсивности возбуждения и с точностью до ошибок измерения не зависит от частоты возбуждающего излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 550$ –640 нм). Этот результат согласуется с данными работы [2], где определялась зависимость сечения двухфотонного поглощения от частоты возбуждающего излучения в полупроводниковых монокристаллах CdS.

Тот факт, что интенсивность двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции образца сравнения (стекло ЖС10) не зависит от частоты возбуждающего излучения в спектральном диапазоне 550–640 нм, позволил существенно упростить методику регистрации спектров ДФВ исследуемых органических соединений. Флуоресценция исследуемых соединений сильно зависела от частоты возбуждающего излучения при сохранении квадратичной зависимости от интенсивности возбуждения. В связи с этим регистрация спектра ДФВ была сведена к обработке от-

ношения I сигнала флуоресценции исследуемого образца к сигналу флуоресценции образца сравнения при вариации длины волны и интенсивности возбуждающего излучения.

5. Экспериментальные результаты

В работе были исследованы спектры ДФВ, представляющие собой зависимость интенсивности во всей полосе флуоресценции от длины волны возбуждения для веществ, поглощающих в УФ диапазоне. Это паратерфенил в растворе и твердой фазе и монокристалл стильбена, являющиеся органическими сцинтилляторами и используемые в качестве активных лазерных материалов, а также хорошо известный медицинский препарат – порошок стрептоцида. Структура спектров флуоресценции данных веществ при пикосекундном возбуждении излучением второй оптической гармоники неодимового лазера была исследована нами ранее в работе [3].

Первоначально в качестве исследуемых образцов для регистрации спектров ДФВ использовались растворы паратерфенила. Растворителями служили толуол и ортодихлорбензол. Концентрация C обоих растворов была выбрана равной 5 мг/мл. Раствор паратерфенила помещался в кварцевую кювету толщиной 18 мм, находящуюся в области фокальной перетяжки линзы 10.

На рис.2 приведены спектры ДФВ растворов паратерфенила в толуоле и в ортодихлорбензоле, а также спектры ОФП тех же растворов, находящиеся в УФ области. При этом для спектров ОФП соответствующие значения длин волн должны быть уменьшены вдвое по сравнению с указанными на рисунке.

В случае раствора паратерфенила в толуоле (рис.2,а) зависимость нормированной на единицу величины I , характеризующей спектр ДФВ, в диапазоне $\lambda_{\text{ex}} = 550$ –640 нм спадает, обнаруживая вибронную структуру. Видно,

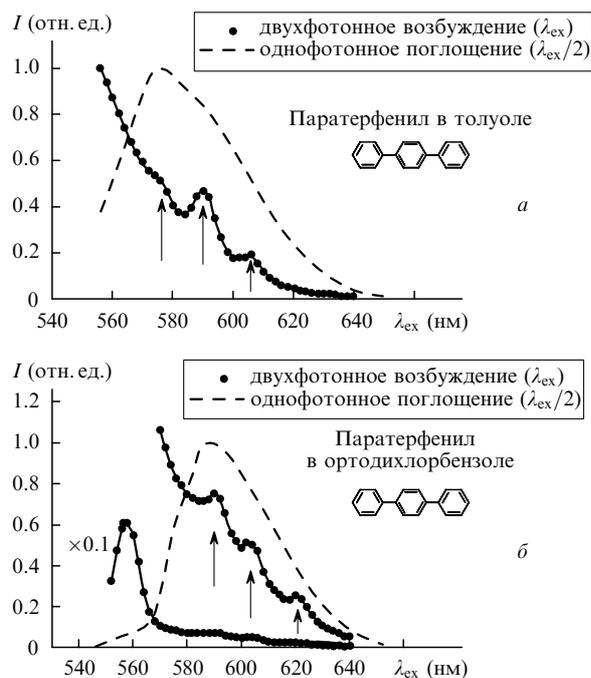


Рис.2. Спектры ДФВ (сплошная кривая) и ОФП (штриховая кривая) раствора паратерфенила в толуоле (а) и ортодихлорбензоле (б) с концентрацией 5 мг/мл. Здесь и на рис.3 каждая точка получена в результате 32 измерений.

что максимум спектра ДФВ сдвинут в сторону меньших длин волн по сравнению с максимумом ОФП и выходит за нижнюю границу диапазона перестройки лазера на красителе ($\lambda_{\text{ex}} = 550 \text{ нм}$).

Иная ситуация наблюдается для раствора паратерфенила в ортодихлорбензоле (рис.2,б). В этом случае весь контур поглощения приобретает батохромный сдвиг (в сторону больших длин волн), поскольку показатель преломления ортодихлорбензола больше, чем толуола. При этом, как видно из рис.2,б, удвоенный квант излучения лазера с $\lambda_{\text{ex}} = 550 \text{ нм}$ попадает практически в коротковолновый край полосы поглощения паратерфенила в ортодихлорбензоле. Спектр ДФВ обнаруживает один отчетливо выраженный пик – для излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 557 \text{ нм}$. С ростом длины волны наблюдается уменьшение ДФВ, как и в случае паратерфенила в толуоле. Сравнение спектров ДФВ паратерфенила в разных растворителях показало, что все характерные особенности их вибронной структуры, отмеченные на рис.2а,б стрелками, при переходе от одного растворителя к другому в основном сохраняются, однако амплитуды вибронной структуры заметно изменяются.

На рис.3 приведены спектры ДФВ паратерфенила, стильбена и стрептоцида, находящихся в твердой фазе. Стрептоцид представлял собой порошок, приготовленный из таблетки. Порошки паратерфенила и стрептоцида

помещались в кювету, которую образовывали две кварцевые пластины с заполняемым промежутком, равным 0.5 мм. Стьюбен брался в виде монокристалла толщиной 0.7 мм. Все исследуемые вещества, как и в предыдущем случае, помещались в область фокальной перетяжки линзы 10 (см. рис.1). Получить спектры ОФП в этом случае нам не удалось, поскольку для этого необходимо было изготовить тонкослойные пленки [4]. Вместе с тем известно, что характеристики наносимых на подложку мономолекулярных слоев органических веществ в силу происходящей на поверхности подложки агрегации молекул могут зависеть от материала подложки и технологии изготовления монослоев [4, 5]. В этом случае, по-видимому, трудно однозначно судить о полном соответствии спектров поглощения монокристаллов и мономолекулярных слоев органических молекул, наносимых на подложку. Регистрация спектра ОФП значительно усложняется для медицинских препаратов в виде порошка с аморфными наполнителями (в нашем случае – стрептоцида), и при использовании спектрофотометров становится невозможной.

Вместе с тем спектр ДФВ, полученный по описанной выше методике, как видно из рис.3, во всех трех случаях был нами надежно зарегистрирован. В спектрах ДФВ этих веществ наблюдается вибронная структура, отражающая индивидуальную природу каждого соединения. Обращает на себя внимание сходство спектров ДФВ паратерфенила в растворе ортодихлорбензола (рис.2,б) и в порошке (рис.3,а). Как следует из этих рисунков, вид вибронной структуры спектров ДФВ не зависит от агрегатного состояния паратерфенила (раствор, твердое тело) и является индивидуальной характеристикой молекул вещества.

6. Заключение

Таким образом, в ходе исследования ряда веществ, поглощающих в УФ области, показано, что их спектр ДФВ имеет специфическую вибронную структуру, связанную с внутримолекулярным строением. Характерные особенности спектра ДФВ исследуемых веществ сохраняются при изменении их агрегатного состояния.

Следует подчеркнуть, что поскольку возбуждающее излучение попадает в полосу прозрачности веществ, поглощающих в УФ области спектра, и может проникать в исследуемое вещество на большую глубину, регистрируемый таким образом спектр ДФВ является интегральной характеристикой всего освещаемого объема.

На примере молекулы паратерфенила показано, что спектр ДФВ существенно отличается от спектра ОФП (рис.2). По-видимому, это является следствием различий правил отбора для одноквантовых и двухквантовых переходов. Следовательно, спектроскопия ДФВ может дать дополнительную информацию о структуре энергетических уровней молекул.

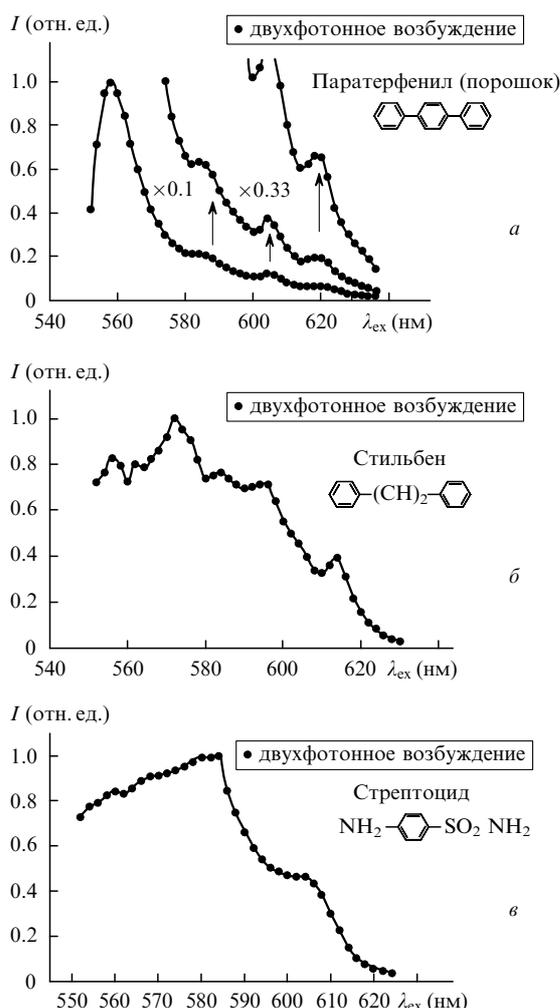


Рис.3. Спектры ДФВ паратерфенила (а), стильбена (б) и стрептоцида (в) в твердой фазе.

1. Бредихин В.И., Галанин М.Д., Генкин В.Н. *УФН*, **110**, 3 (1973).
2. Penzkofer A., Falkenstein W., Kaiser W. *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 319 (1976).
3. Бабенко В.А., Веревкин Ю.Я., Горелик В.С., Мухин И.С., Сычев А.А., Щеглов В.А. *Квантовая электроника*, **20** (12), 1215 (1993).
4. Блиннов Л.М. *УФН*, **155** (3), 443 (1988).
5. Dilella D.P., Barger W.R., Snow A.W., Smardzewski R.R. *Thin Sol. Films*, **133**, 207 (1985).