

Влияние вынужденного комбинационного рассеяния на формирование спектра хаотической генерации органических красителей

В. П. Ящук¹⁾, Е. А. Тихонов⁺, О. А. Пригодюк

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, 03680 Киев, Украина

⁺*Институт физики НАН Украины, 02650 Киев, Украина*

Поступила в редакцию 11 декабря 2009 г.

Исследована природа линейчатой структуры спектра хаотической генерации (ХГ) везикулярных пленок активированных красителями (родамин 6Ж, пирометен 597). Спектральные линии возникают при превышении порога ХГ и проявляются только в пределах спектра усиленного спонтанного излучения молекул красителя на фоне сплошного пьедестала. Их интенсивности пропорциональны произведению интенсивностей накачки и сплошного спектра на частоте этих линий, а частоты строго воспроизводятся от импульса к импульсу. Линии сдвигаются строго в соответствии с изменением частоты излучения накачки, а значения их частот хорошо совпадают с частотами линий комбинационного рассеяния молекул красителей. На основании этих закономерностей показано, что наблюдаемые линии обусловлены резонансным вынужденным комбинационным рассеянием света (КРС) на молекулах красителя, которое происходит одновременно с вынужденным излучением этих молекул. Эти два процесса влияют друг на друга и совместно образуют единый нелинейный процесс, в котором проявляются все активные в КРС колебания.

Множественное рассеяние в хаотических активных средах локализует излучение в среде. В этом смысле такая локализация заменяет действие резонатора, что при наличии усиления приводит к преобладающему вынужденному излучению активных центров и формированию спектра, подобного лазерному. Такие системы получили наименование хаотических лазеров (англ. *gandom laser*). При выполнении неравенства $\bar{l}_m \gg \bar{l}_s \gg \lambda$ (\bar{l}_m, \bar{l}_s – характерный размер среды и средняя длина свободного пробега фотонов, соответственно) рассеянные волны некогерентны, их распространение определяется диффузией, а спектр генерированного излучения является сплошным (диффузионный режим генерации) [1]. При приближении к режиму локализации фотонов, соответствующему условию $\bar{l}_s \leq k^{-1}$ (k – волновой вектор), однако еще далеко от него, в концентрированных суспензиях высокопреломляющих мелкодисперсных частиц в растворах органических красителей могут наблюдаться также квазилинейчатые спектры с *невоспроизводимыми по частоте и интенсивности линиями* [2–4]. Эти линии связывают с существованием протяженных долгоживущих мод [3, 4], случайно возникающих в хаотической среде и соответствующих замкнутым траекториям фотонов [5]. Вероятность возникновения таких мод увеличивается по мере увеличения

рассеяния в среде [5], и в режиме локализации фотонов [6] они становятся доминирующими. Линии с подобными свойствами возникают и при приближении к баллистическому режиму рассеяния ($\bar{l}_s \sim \bar{l}_m$) благодаря возникновению в среде случайных резонаторов [7]. Однако, как было показано нами в [8], в диффузионном режиме могут наблюдаться линейчатые спектры со *строго воспроизводимыми длинами волн*. В [9] было высказано предположение, что эти линии обусловлены резонансным вынужденным комбинационным рассеянием на молекулах красителя, происходящем совместно с вынужденным излучением и люминесценцией. В этом сообщении приведены последние результаты по установлению механизма этого явления.

В работе изучались спектры излучения хаотической генерации (ХГ) красителей родамина 6Ж и пирометена 597 (концентрация красителей $3 \div 5 \cdot 10^{-3}$ М/л) в везикулярных полимерных пленках (тройной сополимер винилденхлорида с акрилонитрилом и метилметакрилатом). Эти пленки являются эффективными рассеивающими средами с диффузионным режимом распространения света и низким порогом ХГ, в которых рассеяние осуществляется плотно упакованными везикулами азота со средним диаметром $d \sim 1$ мкм [8]. Накачка осуществлялась второй гармоникой импульсных Nd^{3+} -лазеров с модуляцией добротности: на ИАГ и с перестройкой длины волн

¹⁾ e-mail: yavas@univ.kiev.ua

на фосфатном стекле. Спектры регистрировались за один импульс дифракционным спектрографом с ПЗС матрицей со спектральным разрешением 0.3 нм.

За исключением несущественных особенностей, оба красителя проявили сходные закономерности. Ниже эти закономерности изложены на примере Р6Ж. На рис.1а приведена зависимость $\Delta\lambda(I_p)$ ши-

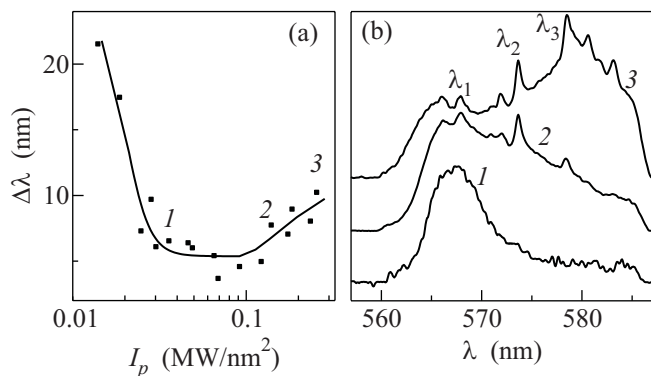


Рис.1. Зависимость ширины (а) и контура (б) спектра ХГ родамина 6Ж в везикулярной пленке от интенсивности накачки: $I_p = 0.15$ (1), 0.3 (2), 0.45 (3) МВт/мм²

рины спектра излучения везикулярной пленки с Р6Ж (концентрация $5 \cdot 10^{-3}$ М/л) от интенсивности накачки I_p . Участок кривой с минимальным и слабо изменяющимся значением ширины соответствует режиму хаотической генерации, которая в диффузном режиме обычно представляет собой усиленное спонтанное излучение (УСИ) с сужением до насыщения гладким спектром. Значение I_p , при котором достигается насыщение, можно условно считать порогом ХГ. Рядом, на рис.1б, приведены спектры ХГ, которые соответствуют величинам накачки, указанным на кривой $\Delta\lambda(I_p)$ соответствующими цифрами. Из этих рисунков видно, что при увеличении I_p выше порога в спектре ХГ появляются и растут спектральные линии шириной $\delta\lambda \sim 0.5$ нм (рис.1б). Таким образом, излучение ХГ пленок имеет две составляющие, отличающиеся спектром излучения: одна часть излучения имеет гладкий широкий спектр ($\Delta\lambda = 7 \div 20$ нм), другая часть – линейчатый спектр с узкими линиями.

Излучение с гладким спектром может быть классифицировано как УСИ, поскольку оно проявляет типичное для этого излучения стремительное сужение спектра до насыщенного значения (рис.1а). Линейчатая составляющая спектра ХГ не характерна для диффузионного механизма распространения света и поэтому требует детального анализа.

В отличие от упомянутых выше линий, приписываемым модам сильно рассеивающей среды [2–6] или

случайных резонаторов в слабо рассеивающей среде [7], частоты спектральных линий в спектрах ХГ пленок стабильны и не изменяются от одного импульса генерации к другому. Их интенсивности существенно зависят от интенсивности накачки, а при неизменной накачке флуктуируют в некоторых пределах. Эти особенности указывают на то, что в исследованных пленках спектральные линии имеют иное происхождение.

На рис.2 приведены фрагменты линейчатых составляющих спектров ХГ Р6Ж, полученных при раз-

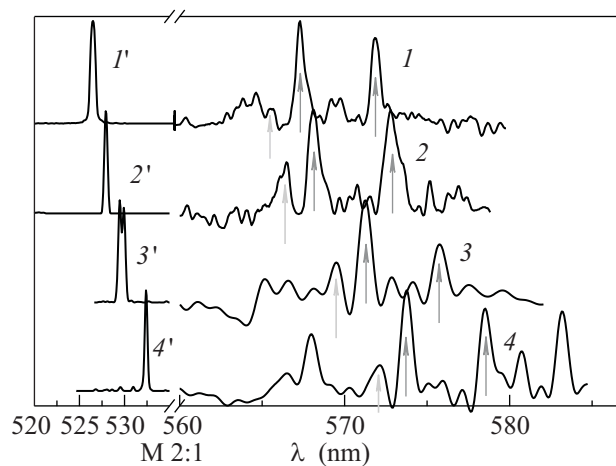


Рис.2. Спектральный сдвиг линий в спектре ХГ (1–4) везикулярной пленки с Р6Ж в зависимости от длины волны линий накачки ($1'-4'$): $\lambda_p = 526.5$ (1, 1'), 527.5 (2, 2'), 529.5–529.9 (3, 3'), 532 (4, 4') нм. Стрелками указаны характерные линии, иллюстрирующие сдвиг. Для компактности масштаб спектральной оси для линий накачки увеличен вдвое

личных длинах волны излучения накачки λ_p . Видно, что спектральные линии сдвигаются в длинноволновую сторону строго в соответствии с изменением величины λ_p . Это говорит о том, что выделенные линии можно связать с комбинационным рассеянием света (КРС). Так как в чистой (без Р6Ж) везикулярной пленке эти линии не возникают, то КРС происходит в молекулах Р6Ж, а не в матрице. Это свидетельствует о том, что существующий в среде механизм рассеяния избирательно действует на молекулы красителя, компенсируя, таким образом, существенно меньшую концентрацию этих молекул по сравнению с концентрацией молекул матрицы.

Другим важным доказательством комбинационного происхождения линий в спектре ХГ является совпадение их частот с частотами линий в спектрах КРС, полученными другими методами. На рис.3 линейчатая составляющая спектра ХГ (кривая 2) со-

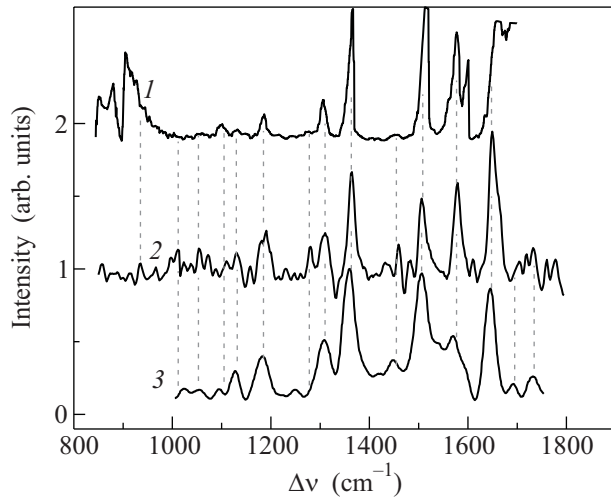


Рис.3. Сопоставление линейчатых составляющих спектров обращенного вынужденного КРС этанольного раствора Р6Ж (1) [10], ХГ везикулярной пленки с Р6Ж (2) (кривая 3, рис.1b) и спектра резонансного КРС (3) молекул Р6Ж, адсорбированных на поверхности серебра (SERRS) [11]

поставлена с аналогичной составляющей (кривая 1) спектра обращенного вынужденного комбинационного рассеяния [10] и спектром резонансного комбинационного рассеяния (кривая 3) молекул Р6Ж на поверхности серебра (SERRS) [11]. Наблюдается практически полное совпадение частот спектральных линий всех трех спектров (которое проявляется несмотря на погрешности оцифровки литературных данных и выделения линейчатых составляющих спектров). Для удобства сопоставления максимумы спектральных линий соединены вертикальными пунктирами. Это доказывает, что все наблюдающиеся в спектре ХГ линии обусловлены КРС. В то же время спектры ХГ и обращенного вынужденного КРС (кривые 1, 2) значительно ближе один к другому, чем к спектру SERRS (кривая 3): их линии более узкие и лучше разрешены. Это наводит на мысль, что они обусловлены одинаковым механизмом – вынужденным КРС, в отличие от механизма SERRS, соответствующего спонтанному рассеянию молекул. Подтверждением вынужденного механизма образования линий в спектре ХГ является отсутствие этих линий в спектре люминесценции Р6Ж.

Зависимость интенсивности I_l спектральных линий ХГ (по отношению к пьедесталу) от интенсивности накачки свидетельствует, что протекание вынужденного КРС в исследованных пленках имеет важные особенности. Как следует из рис.1b, увеличение I_l при возрастании I_p зависит от интенсивности сплошной составляющей хаотической генерации I_{RL} в соответствующих спектральных точках. На примере

кривых 2, 3 отчетливо видно, что увеличение интенсивности линий, обозначенных в порядке возрастания длины волны λ_1 , λ_2 , λ_3 , растет пропорционально высоте пьедестала в этих точках (567.8, 573.6 и 578.4 нм). Анализ показывает, что $I_l \sim I_p \cdot I_{RL}$. Соответственно самые интенсивные (в спектрах 2, 3) линии λ_2 , λ_3 не проявляются в спектре 1 вследствие малой интенсивности I_{RL} в этих точках. В то же время слабая линия λ_1 проявляется в этом спектре, хотя она должна была быть еще меньше по интенсивности из-за более слабой накачки.

Таким образом, для возникновения линии КРС в спектре ХГ, кроме излучения накачки, необходимо также наличие интенсивного излучения на длине волны этой же линии, которое в этом случае предоставляет сама ХГ. Благодаря наличию в спектре ХГ составляющей со сплошным спектром, такое излучение существует на длинах волн всех комбинационных линий, попавших в контур УСИ. Поэтому в спектре ХГ возникают все линии КРС, попавшие в контур УСИ. Соответственно, линии КР, не попавшие в этот контур, не возникают. Эта важная особенность является следствием различных условий протекания вынужденного КРС в сильно рассеивающей активной среде и в классическом случае однородной неактивной среды.

Как известно, для возникновения вынужденного КРС необходимо навязать рассеивающим молекулам вынужденные колебания (сфазировать колебания). Для этого, кроме волны накачки с частотой ω_p , необходима вторая волна с частотой ω' , которая обеспечивает условие резонанса между разностью $\Delta\omega = \omega_p - \omega'$ и частотой молекулярных колебаний ω_m . Приращение интенсивности рассеянного излучения I_s на расстоянии Δx равно $\Delta I_s \sim |\chi^{(3)}|^2 I_p I' \Delta x$, где $\chi^{(3)} \sim (\omega_m^2 - \Delta\omega^2 + 2i\Gamma\Delta\omega)^{-1}$ – нелинейная кубическая восприимчивость, резонансно зависящая от $\Delta\omega$, а I' – интенсивность волны ω' . В классическом случае такой волной является само рассеянное излучение. Совместно с излучением накачки оно раскачивает молекулы и само усиливается на этих колебаниях за счет рассеяния накачки. Процесс рассеяния в этом случае протекает лавинообразно, поскольку причина и следствие взаимообусловлены и завязаны в единую цепочку. Так как скорость протекания этого процесса определяется добротностью колебаний молекул, то излучение накачки рассеивается преимущественно на наиболее добротном колебании (изредка нескольких), что приводит к преимущественному усилению рассеянного излучения на соответствующей частоте. В результате конкуренции рассеяния на разных колебаниях (обусловленной одним источ-

ником энергии – накачкой) в среде развивается излучение только этой частоты.

В условиях сильно рассеивающей активной среды волна с частотой ω' возникает преимущественно в результате отдельного процесса – вынужденного излучения в молекулах красителя, которое развивается не на одной частоте, а в широком спектральном интервале. Благодаря сплошному спектру ХГ, это излучение существует на всех частотах КР, попавших в контур усиления красителя. Из-за этого упомянутая цепочка разрывается, и процесс рассеяния перестает быть лавинообразным. Конкуренция ослабевает, и в среде усиливается излучение на всех активных в КРС колебаниях, попавших в контур УСИ. Приближенно можно считать, что линии в спектре ХГ являются результатом вынужденного комбинационного усиления излучения ХГ на частотах линий КРС красителя. Это усиление действует преимущественно на колебательных частотах молекул красителя благодаря резонансному характеру КРС на этих молекулах, обусловленному совпадением частоты излучения возбуждения (накачки) с их полосой поглощения. Это образует тот избирательный механизм рассеяния, который действует на молекулы красителя, а не матрицы. Величина комбинационного усиления увеличивается удлинением пробега излучения ХГ в хаотической среде вследствие его многократного (упругого) рассеяния на везикулах.

Безусловно, что оба процесса – вынужденное КРС и вынужденное излучение на комбинационных частотах – влияют друг на друга через общую интенсивность на этой частоте: приращение количества рассеянных и излученных фотонов пропорционально общей плотности фотонов на комбинационной частоте. Таким образом, эти процессы взаимозависимы, и в этом смысле они образуют единый нелинейный процесс.

С точки зрения механизма возбуждения когерентных колебаний молекул рассмотренное явление внешне напоминает вырожденный случай АСКР (активной спектроскопии комбинационного рассеяния) [12]. В обоих случаях эти колебания возбуждаются бихроматической накачкой, образованной внешними (по отношению к рассеянию) излучениями с частотами ω_p и ω' , такими, что $\omega_s = \omega_p - (\omega_p - \omega')$. Однако в отличие от АСКР, в рассмотренном случае вторая

составляющая бихроматической накачки $\omega' = \omega_s$ поступает не извне, а возникает в самой сильно рассеивающей активной среде в результате отдельного процесса – вынужденного излучения в молекулах красителя. Последнее обстоятельство отличает рассмотренное явление также от вынужденного КРС, где эта составляющая образуется в результате самого рассеяния.

Изложенные особенности явления весьма важны для спектроскопических применений, поскольку позволяют исследовать спектры КРС лазерных красителей по спектрам вынужденного рассеяния – получение таких спектров обычными методами КРС в красителях затруднено сильной люминесцентной засветкой. В рассмотренном явлении эффективная люминесценция, наоборот, способствует проявлению линий КРС. Полученные результаты также важны при интерпретации результатов исследований ХГ лазеров на красителях с локализацией фотонов [6], поскольку в этом случае вынужденное КРС может влиять на условия возникновения спектральных линий.

1. R. Frank, A. Lubatsch, and J. Kroha, *J. Opt. A., Pure Appl. Opt.* **11**, 114012 (2009).
2. D. S. Wiersma, *Nature Physics* **4**, 359 (2008).
3. S. Mujumder, M. Ricci, R. Torre, and D. S. Wiersma, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 053903 (2004).
4. S. Mujumder, V. Volker, R. Torre, and D. S. Wiersma, *Phys. Rev. A* **76**, 033807 (2007).
5. H. Cao, J. Y. Xu, S. H. Chang, and S. T. Ho, *Phys. Rev. E* **61**, 1985 (2000).
6. V. Milner and A. Z. Genack, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 073901 (2005).
7. X. Wu, W. Fang, A. Yamilov et al., *arXiv.physics/0606105*, **2**, 1 (2006).
8. Vasil P. Yashchuk, E. Tikhonov, O. Prygodjuk et al., *Proc. of SPIE*, **6728**, 67280N1 (2007).
9. Vasil P. Yashchuk, E. O. Tikhonov, O. A. Prygodjuk et al., *Proc. of 4-th Intern. Conf. on Adv. Optoelectr. and Lasers CAOL 2008*, Sept.29 – Oct.4, 2008, Alushta, Ukraine, p. 220–222.
10. А. Лай, В. Вернике, М. Пфейфер и др., *Квант. электроника* **3**, 739 (1976).
11. Zhou Zeng-Hui, Liu Li, Wang Gui-Ying, and Xu Zhi-Zhan, *Chinese Phys.* **15**, 126 (2006).
12. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, *УФН* **123**, 405 (1977).