

СВЕТОВОЕ ТУШЕНИЕ СПОНТАННОГО И ВЫНУЖДЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ СЛОЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

The radiation quenching efficiency in dye lasers depending on the mutual spectral position on the generation band and the quenching radiation wavelength is investigated. The laser radiation polarization degree under the light quenching according to the electrical vector orientation on quenching and exciting light waves is considered the results obtained are indicative of the radiation quenching spatal selectivity in dye lasers of complex compounds.

Введение. Взаимодействие мощного излучения оптических квантовых генераторов (ОКГ) с флуоресцирующими растворами сложных органических соединений приводит к изменению ряда характеристик спонтанного и вынужденного излучения. Наблюдаемое при этом световое тушение обусловлено взаимодействием нерезонансного интенсивного лазерного излучения с молекулами раствора, находящимися в возбужденном состоянии.

Исследование светового тушения весьма актуально для систем, используемых для лазеров на растворах и фототропных затворах. Влияние мощного лазерного излучения, не поглощаемого активным веществом, на люминесцентные характеристики растворов органических соединений исследовано в работах [1, 2], результаты которых дают ценную информацию об оптических свойствах возбужденных молекул, о поведении и устойчивости их в сильных световых полях. Необходимо отметить, что воздействие тушащего излучения на характеристики вынужденного излучения до настоящего времени исследовано недостаточно.

Основная часть. Настоящая работа посвящена комплексному изучению характеристик спонтанного и вынужденного излучения при световом тушении растворов фталимидов. Тушение флуоресценции осуществлялось излучением основной частоты рубинового лазера, а возбуждение проводилось по однофотонному механизму излучением второй гармоники этого лазера, работающего в моноимпульсном режиме с длительностью импульса около 30 нс. Плотность возбуждающего излучения составляла 30 Мвт/см², тушащего при фокусировке – 500 Мвт/см².

В работе использовался поперечный вариант возбуждения. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Излучение рубинового лазера 1 (длиной волны 694 нм) проходило через нелинейный кристалл КДР 2, в котором порядка 8% генерировалась вторая гармоника с длиной волны 347 нм. Первая призма 3 пространственно разделяла эти лучи, что позволяло изменять их поляризацию и интенсивность излучения в отдельности. Возбуждение вынужденного излучения прово-

дилось также при помощи излучения второй гармоники рубинового лазера, работающего в моноимпульсном режиме с длительностью импульса около 30 нс.

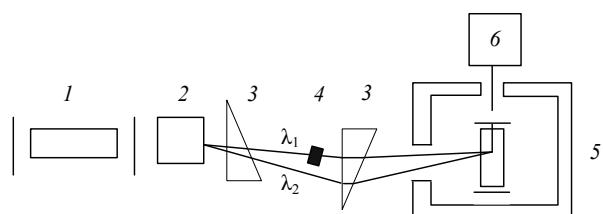


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки

Взаимная ориентация электрического вектора тушащего излучения с длиной волны λ_1 и возбуждающего излучения с длиной волны λ_2 осуществлялась при помощи кварцевой пластинки 4, установленной на пути тушащей радиации. Вторая призма 3 сводила указанные излучения на объект исследования. Кювета с раствором помещалась в камеру 5, охлаждаемую до нужной температуры парами жидкого азота.

Контроль и измерение температуры осуществлялись при помощи термопары. При исследовании характеристик спонтанного излучения измерителем 6 служил спектрограф ИСП-51, а при изучении излучения лазеров на красителях – призма Грана и фотоэлектрические датчики.

В качестве объектов исследования были выбраны 3,6-диаминофталимид (I), 4-аминофталимид (II) и 3-аминофталимид (III) в изопропиловом спирте с максимумами спектров излучения, соответственно равными 540, 515 и 496 нм. Такой выбор объектов исследования обусловлен различным положением спектров флуоресценции, а значит, и спектров лазерного излучения по отношению к тушащему свету.

На рис. 2 приведены результаты эффективности светового тушения спонтанного излучения исследованных соединений в зависимости от температуры растворов. В общем случае эффективность тушения флуоресценции определяется как отношение интенсивности излучения до тушения к интенсивности флуоресцен-

ции при тушении ($K = I_0 / I_t$). Как видно из приведенных данных, максимальная эффективность тушения имеет место для соединения I, а минимальная – для соединения III, что обусловлено различным положением спектров флуоресценции этих соединений относительно тушащего излучения и находит полное соответствие с теоретическими выводами работы [3]. Некоторое уменьшение эффективности тушения соединений II и III с понижением температуры растворов связано с коротковолновым смещением спектров флуоресценции в этом случае при охлаждении раствора.

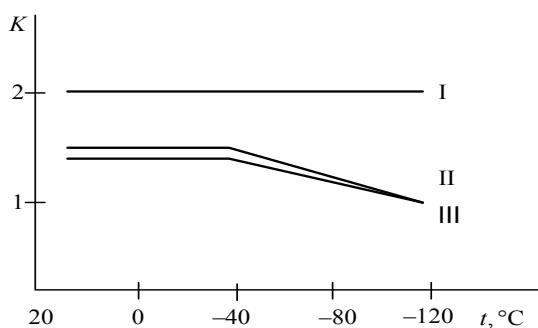


Рис. 2. Температурная зависимость эффективности тушения исследуемых соединений

При возбуждении люминесценции или генерации растворов линейно поляризованным светом распределение ориентаций осцилляторов возбужденных молекул является анизотропным. Если тушение в такой системе осуществляется также поляризованным излучением, то испытывать дезактивацию возбужденных уровней будут преимущественно те молекулы, у которых дипольный момент перехода, ответственного за тушение, составляет небольшой угол с электрическим вектором тушащего света.

Проведенный эксперимент показал, что эффективность тушения K зависит от взаимной ориентации электрического вектора возбуждающего и тушащего излучения. С другой стороны, селективность тушения, которая зависит от взаимной ориентации осцилляторов возбужденных молекул и электрического вектора тушащей световой волны, приводила к изменению степени поляризации флуоресценции при световом тушении. Выполненные измерения степени поляризации в этом случае полностью согласуются с результатами работы [4].

Во второй части работы проведены исследования энергетических и поляризационных характеристик излучения лазеров указанных растворов при световом тушении. Эффективность светового тушения в этом случае определялась как отношение пороговой плотности

энергии накачки при световом тушении к пороговой плотности накачки в отсутствии тушащего излучения ($g = U_t / U_0$). Пороговое значение плотности энергии накачки достигалось ослаблением излучения нейтральными светофильтрами.

На рис. 3 представлена указанная зависимость при параллельной ориентации электрического вектора возбуждающего и тушащего излучения. Кроме того, для соединения I имеет место срыв генерации при плотности энергии тушащего излучения, равной 10^4 эрг · см⁻³.

Анализ полученных результатов показывает, что по мере приближения частоты тушащего излучения к спектру излучения ОКГ на растворах красителей эффективность тушения возрастает. Различное значение эффективности тушения обусловлено различным значением коэффициента Эйнштейна $B_{21}(v_g)$ для исследованных соединений на частоте рубинового лазера.

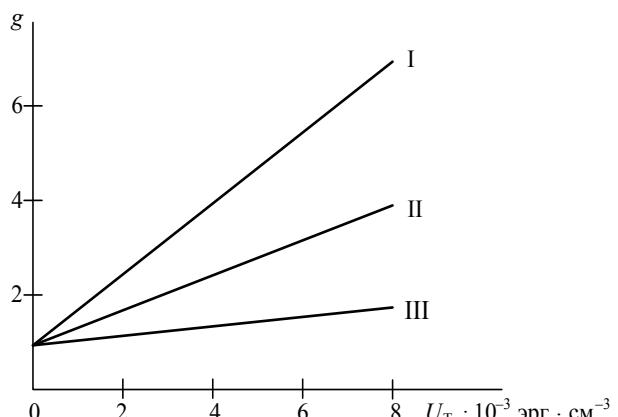


Рис. 3. Зависимость эффективности тушения вынужденного излучения от плотности энергии тушащего излучения

Поскольку спектры флуоресценции исследуемых в работе соединений лежат далеко от основной частоты излучения рубинового лазера, то непосредственное измерение на этой частоте интенсивности флуоресценции и определение коэффициента Эйнштейна B_{21} затруднены. Полученный экспериментальный материал позволяет рассчитать этот параметр исследуемых систем. На основании уравнений баланса частиц для пороговой плотности накачки без дополнительного облучения и при световом тушении можно получить следующее выражение:

$$g = 1 + \tau B_{12}(v_g) U_t,$$

τ – время возбужденного состояния активных молекул; U_t – плотность энергии тушащего излучения.

Приведенное соотношение можно использовать для различных соединений при определении коэффициента B_{21} генерирующей системы на частоте тушащего излучения. Расширить пределы применения приведенного соотношения можно, используя различные частоты тушащего излучения.

Селективность светового тушения влияет на степень поляризации генерируемого излучения. На рис. 4 приведена зависимость этой величины от плотности энергии тушащего излучения при различных ориентациях электрического вектора возбуждающего и тушащего излучения. Отметим, что для этих соединений при отсутствии дополнительного облучения уже имеется частичная поляризация излучения генерации.

Из приведенных результатов видно, что для исследованных соединений при взаимно перпендикулярной ориентации электрических векторов возбуждающего и тушащего излучения (кривые 1 и 2) степень поляризации генерируемого излучения возрастает с увеличением плотности энергии тушащей радиации. Наблюдаемое явление объясняется изменением анизотропии распределения возбужденных молекул, которое проявляется в том, что при данных условиях эксперимента происходит обеднение тех центров, которые ответственны за горизонтальную компоненту излучения. В результате этого относительная доля центров, ответственных за вертикальную составляющую генерируемого излучения, возрастает, что в итоге приводит к увеличению степени поляризации излучения.

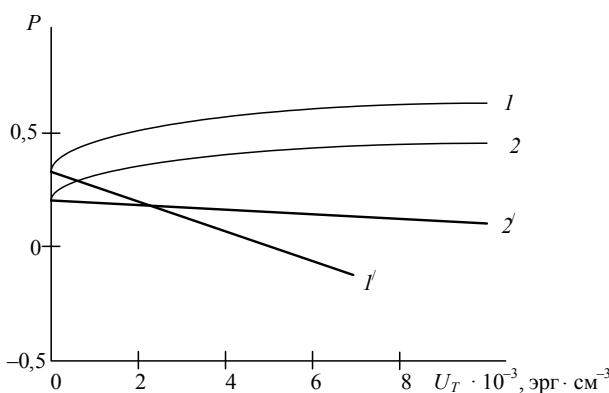


Рис. 4. Зависимость степени поляризации вынужденного излучения от плотности энергии тушащей радиации для соединений I (1, $1'$) и III (2, $2'$). Электрические векторы возбуждающего и тушащего излучения: 1, 2 – взаимно перпендикулярные; $1'$, $2'$ – параллельные

При параллельной ориентации электрических векторов тушащего и возбуждающего излучения степень поляризации с увеличением плотности энергии тушащей радиации практически остается

постоянной для системы III и значительно уменьшается для системы I. Объяснение полученных результатов сводится к следующему. Для соединения III длина волны возбуждения попадает в длинноволновую полосу поглощения и при накачке излучением, линейно поляризованным по вертикальной оси, молекулы в возбужденном состоянии имеют анизотропное распределение по ориентациям осцилляторов испускания. В этом случае тушение линейно поляризованным излучением с той же ориентацией поляризации не приводит к изменению анизотропии распределения возбужденных молекул.

Иные зависимости наблюдаются для системы I. Для этого соединения длина волны возбуждения попадает в область перекрытия двух электронных полос поглощения. В этом случае осуществляется возбуждение двух электронных состояний с взаимно перпендикулярными осцилляторами. При параллельной ориентации электрических векторов возбуждающего и тушащего излучения будет происходить преимущественное обеднение возбужденных центров, ответственных за вертикальную составляющую излучения генерации, при неизменности компоненты горизонтальной составляющей. В результате этого может реализоваться случай, когда при определенных уровнях плотности энергии тушащей радиации степень поляризации генерируемого излучения принимает отрицательное значение.

Заключение. Таким образом, световое тушение обусловлено вынужденными переходами с возбужденных уровней S^* на высокие колебательные уровни S^0 основного состояния, а степень поляризации лазерного излучения определяется анизотропным распределением возбужденных молекул, вызванным поляризацией возбуждающего и тушащего излучения.

Литература

1. Wieder, I. Quenching of laser dye fluorescence by absorption from an Exited singlet state / I. Wieder // Appl. Phys. Lett. – 1972. – Vol. 21, № 7. – P. 318–320.
2. Буров, Л. И. Поляризация флуоресценции при различных мощностях возбуждения с учетом светового тушения / Л. И. Буров, А. М. Саржевский, А. Н. Севченко // ЖПС. – 1975. – Т. 23. – Вып. 1. – С. 64 – 71.
3. Степанов, Б. И. Введение в теорию люминесценции / Б. И. Степанов, В. П. Грибковский. – Минск: Изд-во АН БССР, 1963. – 384 с.
4. Воропай, Е. С. Поляризация нелинейной люминесценции / Е. С. Воропай, В. А. Гайсанок, И. И. Жолнеревич // Спектроскопия и люминесценция молекулярных систем. – Минск: БГУ, 2002. – 399 с.