

Вынужденное комбинационное рассеяние на смеси лазерных красителей, растворенных в многократно рассеивающих средах

В.П.Ящук, А.О.Комышан, Е.А.Тихонов, Л.А.Ольховик

Исследовано вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) на смеси лазерных красителей родамина 6Ж и пирометена 605 в везикулярных полимерных пленках. Показано, что в условиях многократного рассеяния света на везикулах имеет место специфическое взаимодействие красителей, которое проявляется как возбуждение ВКР на одном красителе излучением хаотической генерации другого красителя при условии, что спектр хаотической генерации перекрывается со стоксовыми линиями первого из красителей. Кроме того, возникает обмен энергией между молекулами этих красителей при условии перекрытия их спектров люминесценции и поглощения. Полученные результаты подтверждают механизм ВКР на лазерных красителях в многократно рассеивающих средах, подобный активной спектроскопии комбинационного рассеяния. Они позволяют расширить возможности определения колебательного спектра молекул красителей по их вторичному излучению в этих средах.

Ключевые слова: вынужденное комбинационное рассеяние, хаотическая генерация, органические красители, многократно рассеивающая среда, везикулярные полимерные пленки.

1. Введение

Начало исследования вынужденного излучения в многократно рассеивающих средах (МРС) было положено в работах [1, 2]. В [2] была обнаружена так называемая хаотическая генерация (ХГ) красителя в МРС (родамин 640 в концентрированной суспензии субмикронных частиц рутила в этиловом спирте). Спектр излучения ХГ оказался сплошным из-за нерезонансного характера обратной связи, образованной многократным рассеянием света. Эта особенность существенно отличает ХГ от генерации обычных лазеров, излучение которых является линейчатым из-за выполнения фазового условия генерации для мод резонатора. Кроме того, излучение ХГ практически изотропно, поскольку развивается вдоль случайных траекторий.

Вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) света на красителях в МРС (везикулярные полимерные пленки) впервые было обнаружено в [3–5]. Как показано в [6, 7] ВКР на лазерных красителях в МРС стимулируется ХГ этих красителей по механизму, подобному активной спектроскопии комбинационного рассеяния (АСКР), в котором одна из компонент двухчастотной накачки – внешняя лазерная накачка, а другая компонента (излуче-

ние ХГ) образуется в самом образце. При этом, вследствие попадания длины волны накачки в область спектра поглощения красителя, ВКР на его молекулах является резонансным. Это позволяет беспрепятственно регистрировать комбинационные линии красителя в любых матрицах, поскольку для молекул последних резонанс отсутствует, и их линии имеют пренебрежимо малую интенсивность.

Из-за сплошного спектра хаотической генерации ВКР проявляется на всех стоксовых частотах, попадающих в пределы спектра ХГ, что дает возможность определять спектр активных в комбинационном рассеянии света (КРС) колебаний молекул красителей в соответствующем спектральном диапазоне. Таким образом, сплошной характер спектра ХГ позволяет относительно просто решить задачу о нахождении спектра КРС для лазерных красителей, который затруднительно найти методом обычной КРС-спектроскопии из-за люминесцентной засветки, что вынуждает обращаться к сложным методам обращенного комбинационного рассеяния [8] или усиленного поверхностью рамановского рассеяния (SERS) [9, 10].

В этой связи следует упомянуть работы по резонансным спонтанному [11, 12] и вынужденному [13–15] комбинационным рассеяниям (РСКР и РВКР) на красителях. Эти методы также позволяют получать информацию о спектрах КРС, однако к результатам надо подходить с большой осторожностью, поскольку реализуются эти методы при существенно иных, по сравнению с типичными для регистрации спектров комбинационного рассеяния на лазерных красителях, физических условиях. Например, условием получения спектров РСКР является практически полное тушение люминесценции красителей, требующее применения специальных добавок, которые могут влиять на колебания исследуемых молекул. Не вполне корректно также регистрировать спектры РСКР красителей в кристаллическом состоянии (в котором они обычно

В.П.Ящук, А.О.Комышан. Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, физический факультет, Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 64; e-mail: yavasil@ukr.net

Е.А.Тихонов. Институт физики НАНУ, Украина, 03028 Киев, просп. Науки, 46

Л.А.Ольховик. Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, химический факультет, Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 64

Поступила в редакцию 7 марта 2014 г., после доработки – 25 июня 2014 г.

не люминесцируют), где межмолекулярные взаимодействия существенно иные, чем в растворах. В обоих случаях полученные спектры имеют ограниченную область применения, поскольку нет уверенности, что они адекватны спектрам КРС на красителях в люминесцирующих растворах.

Что касается РВКР, то основным ограничением является неопределенность физических условий его протекания при высоких (~ 10 ГВт/см²) интенсивностях возбуждения [13–15], существенно превышающих порог разрушения образца, а также неопределенность пути протекания этого явления. В этом случае трудно отождествлять состояние молекул красителя и условия, в которых они находятся, что приводит к неопределенности в интерпретации результатов. При таких высоких интенсивностях возбуждения гипотетически возможно ВКР с участием возбужденных электронных состояний молекул. Авторы [13–15] пытаются доказать, что в этом случае ВКР происходит в результате переходов через нижележащее промежуточное состояние при наличии резонанса рассеянного излучения с люминесцентным электронным переходом. Однако из-за отсутствия убедительного экспериментального подтверждения предложенная схема ВКР остается дискуссионной, что также приводит к неопределенности в интерпретации данных.

В контексте сказанного нами предложен и продолжает разрабатываться метод определения КРС-спектра молекул лазерных красителей по их вторичному излучению в МРС [6, 7], которое возбуждается при достаточно умеренной интенсивности излучения (порядка нескольких МВт/мм²), не вызывающей повреждения образцов. Спектр этого излучения состоит из двух составляющих: сплошной, обусловленной ХГ, и линейчатой, образованной ВКР. Возникающее вторичное излучение может быть названо ВКР-ХГ, что отражает не только совокупность образующих его процессов, но и их тесную взаимосвязь, поскольку ВКР на красителях в МРС без ХГ не возникает. Отметим, что первые попытки исследования ВКР в МРС были сделаны авторами [16] на порошках стилибена. Однако, поскольку ХГ в этих порошках не возникла, ВКР принципиально не отличалось от своего аналога в однородных средах.

Участок наблюдаемого по методу работ [6, 7] спектра КРС всецело определяется положением спектра ХГ относительно возможных стоксовых линий КРС для красителя, поскольку проявляются только те из них, что попали в пределы этого спектра. Положение этого участка можно варьировать в некоторых пределах путем изменения концентрации красителя [3, 6], мощности накачки и эффективности рассеяния в МРС [17]. Эти возможности могут быть существенно расширены при использовании излучения ХГ специально введенного в МРС добавочного красителя, спектр которого находится за пределами спектра ХГ исследуемого красителя. При возбуждении этого добавочного красителя излучение его ХГ может стимулировать ВКР на стоксовых линиях в пределах его спектра, т.е. в недоступном ранее диапазоне длин волн. Для реализации этого варианта следует изучить особенности ВКР на смеси лазерных красителей в МРС. Данные исследования могут иметь и более широкий смысл, поскольку дают возможность выяснить важные детали взаимодействия излучения ХГ и ВКР, необходимые для более глубокого понимания механизма этого явления.

2. Особенности образцов и экспериментальные условия

Исходя из поставленной задачи и механизма возбуждения ВКР в МРС, пара красителей должна удовлетворять следующим требованиям: при накачке смеси красителей одним источником должны возбуждаться оба красителя, но ХГ должна возникать только в добавочном (генерирующем) красителе (А), а ХГ основного (рассеивающего) красителя (В) должна быть подавлена.

Возбуждение красителей является принципиальным для возникновения ХГ красителя А и для включения резонансного механизма ВКР на молекулах красителя В [5], многократно увеличивающего эффективность рассеяния. Последнее очень важно, поскольку излучение ВКР может развиваться лишь в занятой излучением ХГ области, которая вследствие эффекта пространственного ограничения ХГ [18, 19] достаточно мала (диаметр области ~ 0.2 мм). Относительно небольшая используемая концентрация молекул красителя (по отношению к матрице на три порядка меньшая) делает проблематичным наблюдение нерезонансного ВКР. Возбуждение ХГ только красителя А не является принципиальным для расширения спектрального диапазона наблюдения стоксовых линий красителя В, но оно важно для однозначной интерпретации происхождения излучения ХГ.

В соответствии с этими особенностями при выборе пары красителей мы руководствовались следующими соображениями:

- длина волны накачки должна попадать в полосы поглощения обоих красителей;
- в добавочном красителе А должна иметь место ХГ;
- спектр ХГ добавочного красителя А должен находиться в области возможных стоксовых линий основного красителя В;
- для предотвращения ХГ красителя В необходимо, чтобы его спектр усиления (люминесценции) перекрывался со спектром поглощения красителя А;
- спектры усиления (люминесценции) красителей А и В должны быть достаточно удалены друг от друга, чтобы полосы их ХГ не перекрывались; это важно для установления происхождения ХГ смеси (соответствия определенному красителю), а также для расширения спектрального диапазона наблюдаемых стоксовых линий рассеивающего красителя В.

Оптимальное согласование с учетом перечисленных требований может быть достигнуто подбором концентраций красителей, эффективности светорассеяния и интенсивности накачки, которые влияют на взаимное расположение спектров люминесценции красителей и их расположение относительно спектра КРС для красителя В.

Кроме перечисленных требований, желательным, чтобы спектры КРС для выбранной пары красителей существенно различались. Это необходимо для облегчения идентификации возникающих стоксовых линий, поскольку в пределах спектра ХГ красителя А возможно проявление стоксовых линий обоих красителей. Учитывая, что молекулы органических красителей имеют в основном схожие связи между атомами и группами атомов (С–С, С–Н, С–СН₃ и т.п.) и, следовательно, близкие частоты колебаний, для облегчения интерпретации результатов следует выбирать принадлежащие к разным классам красители, в которых больше различающихся связей.

Исходя из сказанного выше, была выбрана следующая пара красителей: родамин 575 (Rh575) и пирометен 605 (Pm605). Красители вводились поодиночке и вместе в тройной сополимер (винилиденхлорид с акрилонитрилом и метилметакрилатом), который методом полива (слоем толщиной ~15 мкм) наносился на лавсановую подложку. Концентрация красителей составляла соответственно 3.3 и 1.65 ммоль/л. При этих концентрациях молекулы красителей не образовывали ассоциатов в полимере, о чем свидетельствовало отсутствие изменений в спектрах поглощения и люминесценции (при гелиевых температурах) по сравнению с аналогичными спектрами пленок с малой концентрацией (менее 10^{-5} моль/л).

Фотохимическим разложением азидосодержащей добавки в полученной пленке были созданы плотноупакованные везикулы газообразного азота со средним диаметром 1.2 мкм. Возникающее излучение красителей распространялось и усиливалось в окрашенном полимере между везикулами, эффективно отражаясь на их границах вследствие полного внутреннего отражения, которое увеличивает эффективный коэффициент отражения диффузного света до 57% [20]. Вследствие плотной упаковки везикул и эффективного отражения на их границе полученная пленка является эффективной МРС, о чем свидетельствует наличие хорошо выраженного пика когерентного рассеяния [21, 22] (рис.1), полученного при освещении пленки пучком излучения полупроводникового лазера ($\lambda = 650$ нм). Амплитуда пика превышает амплитуду диффузного пьедестала в два раза, что соответствует теоретической величине. Ширина пика $\Delta\theta$ составляет $\sim 2^\circ$, что в соответствии с выражением $\bar{l} = \lambda / (2\pi\Delta\theta)$ дает значение так называемой транспортной длины \bar{l} свободного пробега излучения 3 мкм, которое на два с лишним порядка меньше диаметра активной области (~0.5 мм) и размеров пленки (5 × 10 мм). Это свидетельствует о том, что в плоскости пленки реализуется режим многократного рассеяния. С учетом эффективного отражения диффузного света от поверхности пленки такой же режим реализуется и в поперечном направлении. Эффективность пленки как МРС подтверждается также низким для ХГ значением пороговой интенсивности (~0.01 МВт/мм², см. ниже рис.7).

Спектры ВКР-ХГ для красителей в везикулярных полимерных пленках регистрировались при гелиевых температурах (~7–8 К), что способствовало лучшему проявлению ВКР в спектре ХГ из-за снижения порога ХГ, уменьшения спектрального уширения линий КРС и улуч-

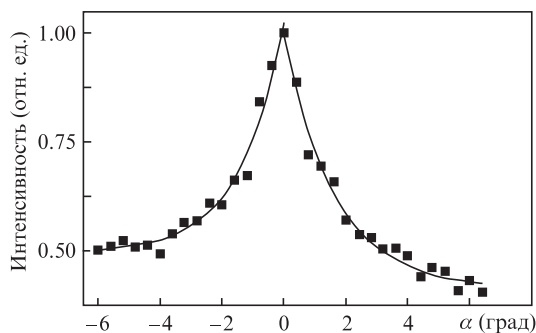


Рис.1. Пик когерентного рассеяния на везикулярной пленке: зависимость интенсивности рассеянного лазерного излучения от угла наблюдения, отсчитываемого от направления, обратного по отношению к падающему пучку.

шения согласования контура ХГ со спектральной областью стоксовых линий КРС. Для корректного сопоставления взаимного расположения спектральных областей ВКР-ХГ и спектров люминесценции и поглощения последние регистрировались при тех же температурах.

Эффективное рассеяние излучения на везикулах смещало спектр люминесценции в длинноволновую сторону вследствие возрастания эффективности перепоглощения этого излучения в области перекрытия его спектра со спектром поглощения и последующего переизлучения в длинноволновое крыло [17]. Каких-либо дополнительных полос в спектре люминесценции, свидетельствовавших о влиянии поверхности везикул на излучение молекул красителя, не наблюдалось.

Оптическая накачка образцов осуществлялась излучением второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера с модуляцией добротности резонатора. Интенсивность излучения накачки изменялась в пределах 0.01–2 МВт/мм² нейтральными фильтрами. Диаметр пучка составлял ~0.5 мм. Спектры излучения регистрировались за один импульс дифракционным спектрографом с ПЗС-матрицей со спектральным разрешением 0.3 нм. Проверка принадлежности линейчатой составляющей спектров ХГ к спектру ВКР осуществлялась с помощью Nd³⁺-лазера на фосфатном стекле с перестройкой его длины волны генерации.

Спектры ИК поглощения красителей, необходимые для определения колебательных частот их молекул, регистрировались фурье-спектрометром Nicolet 470 по стандартной методике с использованием таблеток КВг.

3. Результаты эксперимента и их анализ

На рис.2 приведены спектры поглощения и люминесценции красителей Rh575 и Pm605 в однородной (без везикул) полимерной пленке. Видно, что спектр поглощения красителя Pm605 сдвинут в длинноволновую сторону на 25 нм относительно аналогичного спектра красителя Rh575 и существенно перекрывается со спектром люминесценции последнего. Из этого следует, что в смеси ХГ красителя Rh575 должна быть подавлена, и поэтому он играет роль рассеивающего красителя В, а Pm605 – роль добавочного (генерирующего) красителя А. Из рис.2 также видно, что оба красителя одинаково хорошо возбуж-

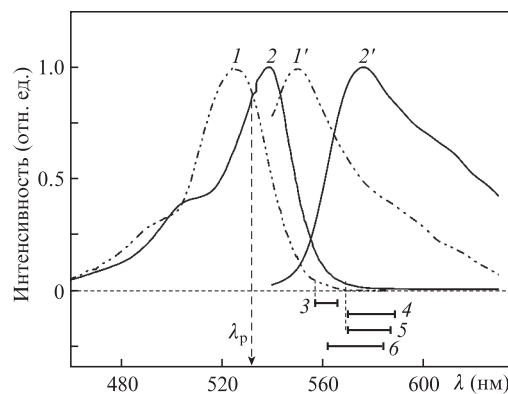


Рис.2. Спектры поглощения (1, 2) и люминесценции (1', 2') красителей Rh575 (1, 1') и Pm605 (2, 2') в однородной (без везикул) полимерной пленке. Горизонтальными отрезками показано расположение спектров ВКР-ХГ красителей Rh575 (3), Pm605 (4) и их смеси (5) в везикулярной полимерной пленке, а также область вероятного расположения спектров ВКР для Rh575 (6).

даются излучением второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера ($\lambda_p = 532$ нм).

На рис.2 показано расположение спектральных участков ВКР-ХГ красителей Rh575, Pm605 и их смеси в соответствующих везикулярных пленках, а также область вероятного расположения стоксовых линий Rh575, определенная по колебательным частотам его спектра ИК поглощения. Видно, что благодаря взаимному сдвигу спектров люминесценции красителей их спектры ВКР-ХГ разнесены. Поскольку положение спектров ХГ существенно зависит от концентраций красителей [3, 6], то в смеси они были выбраны такими (3.3 и 1.65 ммоль/л), чтобы исключить перекрытие этих спектров.

Непосредственное определение области расположения стоксовых линий Rh575 путем регистрации его спектра КРС невозможно из-за сильной люминесцентной за светки, присущей лазерным красителям. В настоящее время такие спектры зарегистрированы лишь для нескольких красителей методами обращенного комбинационного рассеяния [8] и SERS [9, 10]. Однако это затруднение можно обойти с помощью так называемого псевдоспектра КРС, построенного по колебательным частотам ИК поглощения, сопоставимым с частотой комбинационного сдвига. В соответствии с этим частоты псевдоспектра определяются как $\nu_s = \nu_p - \nu$, где ν_p и ν – частоты накачки и ИК поглощения [17]. Псевдоспектр КРС не отражает реального распределения интенсивностей возможных стоксовых линий, но дает представление об их частотах. Из рис.2 видно, что определенная таким образом область расположения вероятных линий ВКР на Rh575 пересекается с областями ВКР-ХГ генерирующего красителя Pm605 и смеси красителей Rh575–Pm605.

Псевдоспектры КРС позволяют также сделать вывод о различиях вероятных спектров ВКР используемой пары красителей. Из рис.3 видно, что в пределах выделенного окна, которое соответствует спектральному диапазону ВКР-ХГ смеси красителей, большинство частот в псевдоспектрах красителей Rh575 и Pm605 не совпадают. Это позволяет однозначно устанавливать принадлежность этих линий определенному красителю.

Таким образом, исходя из спектроскопических данных для Rh575 и Pm605, эта пара красителей соответству-

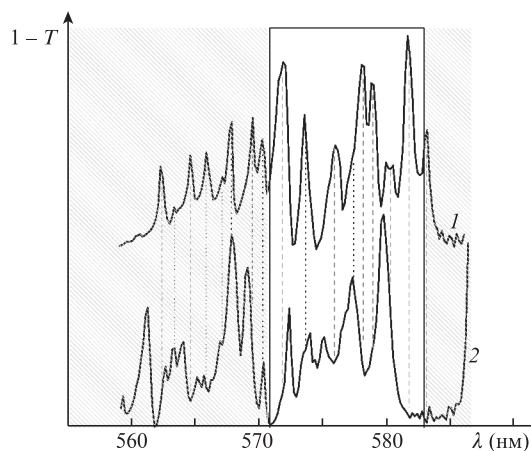


Рис.3. Псевдоспектры КРС для красителей Rh575 (1) и Pm605 (2), построенные по их спектрам ИК поглощения; предполагается, что интенсивности линий псевдоспектров пропорциональны ослаблению $1 - T$, где T – коэффициент пропускания красителей в ИК области. Для наглядности спектры на рис.3, 4 и 6 смещены вдоль оси ординат.

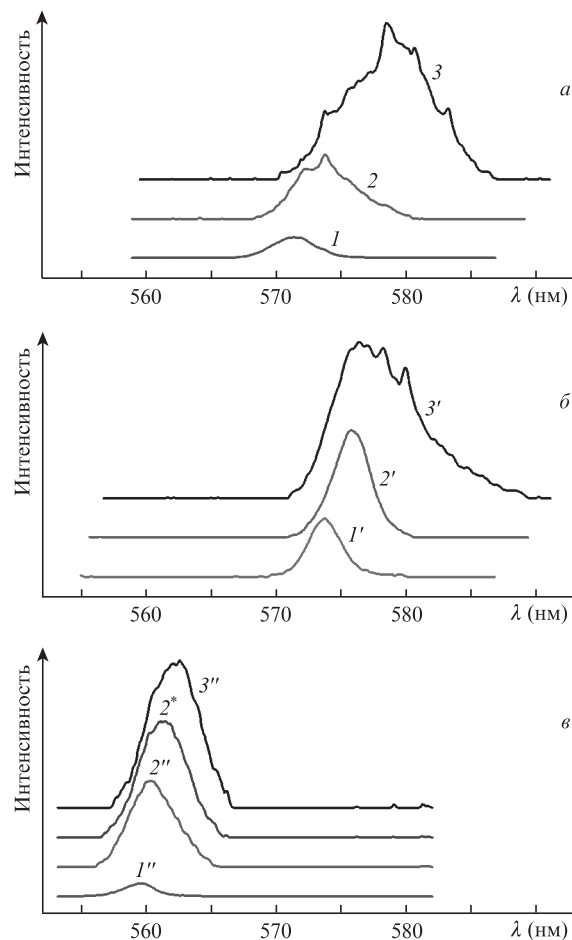


Рис.4. Спектры ВКР-ХГ для везикулярной двухкомпонентной пленки Rh575–Pm605 (а) и однокомпонентных пленок Pm605 (б) и Rh575 (в) при интенсивности накачки $I_p = 0.1$ (1, 1', 1''), 0.6 (2, 2', 2''), 1.3 (2'') и 2 МВт/мм² (3, 3', 3''), концентрации красителей 3.3 и 1.65 ммоль/л (а) и 3 ммоль/л (б, в).

ет сформулированным выше соображениям для проведения эксперимента.

На рис.4,а представлены спектры ВКР-ХГ везикулярной пленки со смесью Rh575–Pm605 (двухкомпонентная пленка) с концентрацией красителей 3.75 и 1.65 ммоль/л соответственно при изменении интенсивности накачки на порядок. На рис.4,б,в, для сравнения, приведены аналогичные спектры для пленок с каждым из красителей в отдельности (однокомпонентные пленки). В однокомпонентных пленках концентрация Rh575 примерно такая же (3 ммоль/л), как и в пленке со смесью, а концентрация Pm605 увеличена почти вдвое (3 ммоль/л) для отчетливого проявления линий ВКР этого красителя (т.к. при меньшей концентрации эти линии практически не проявляются).

Из рис.4 видно, что при увеличении интенсивности накачки спектры ВКР-ХГ для всех трех пленок сдвигаются и расширяются в длинноволновую сторону, что является следствием смещения спектра усиления в длинноволновую область [17]. Видно также, что спектры ХГ двухкомпонентной пленки, соответствующие сплошным составляющим спектров вторичного излучения, лежат в той же спектральной области и изменяются почти так же, как аналогичные спектры Pm605 в однокомпонентной пленке. Напротив, спектры ХГ красителя Rh575 в однокомпонентной пленке лежат в стороне от этой области

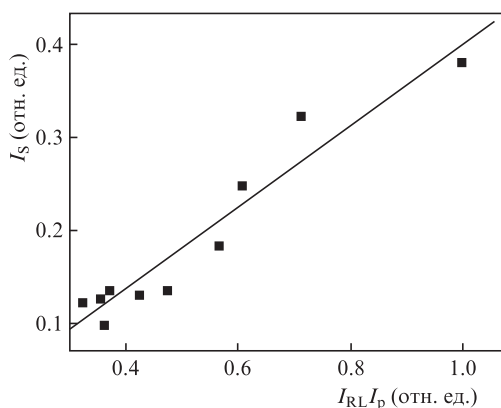


Рис.5. Зависимость интенсивности линии на $\lambda = 573.6$ нм в спектре вторичного излучения двухкомпонентной везикулярной пленки Rh575–Pm605 от произведения интенсивностей накачки I_p и излучения ХГ на этой длине волны I_{RL} .

(при той же концентрации красителя, что и в пленке со смесью) при любой интенсивности накачки и изменяются при ее возрастании совсем иначе. Это доказывает, что в пленке со смесью красителей генерирует Pm605, а ХГ красителя Rh575 не возникает.

Общим для одно- и двухкомпонентных пленок является возникновение спектральных линий в пределах спектра ХГ при интенсивностях накачки, превышающих пороговое значение для ХГ почти на порядок. Интенсивности этих линий I_S пропорциональны интенсивностям как накачки (I_p), так и излучения ХГ на длине волны соответствующей линии (I_{RL}) (рис.5), что отвечает упоминаемому механизму возбуждения ВКР двухчастотной накачкой, подобному АСКР. Поэтому имеющая место линейная зависимость $I_S = f(I_{RL}I_p)$ (приведенная на рис.5 для одной из наиболее интенсивных линий Rh575 в спектре двухкомпонентной пленки Rh575–Pm605) служит подтверждением происхождения этих линий вследствие ВКР. Наблюдающееся ВКР от пленки является резонансным, поскольку длина волны возбуждающего излучения попадает в полосу поглощения обоих красителей. Свидетельством этого является отсутствие в спектре вторичного излучения пленок линий КРС полимерной матрицы, для молекулярных колебаний которой резонанса нет, хотя в данной области такие линии достаточно интенсивны и хорошо проявляются при нерезонансном спонтанном КРС.

На рис.6,а показаны спектр ВКР-ХГ для двухкомпонентной пленки Rh575–Pm605 (кривая 1) и аналогичный спектр для однокомпонентной пленки Pm605 (кривая 2). Видно, что в спектре двухкомпонентной пленки Rh575–Pm605 присутствуют спектральные линии, которых нет в спектре ВКР-ХГ однокомпонентной пленки с одним лишь красителем Pm605. На рис.6,б приведен разностный спектр 3, полученный в результате вычитания спектра 2 из спектра 1 с коэффициентом, подобранным так, чтобы в спектре 3 доминировала линейчатая составляющая. Видно, что длины волн спектральных линий в разностном спектре хорошо совпадают с длинами волн линий в линейчатой составляющей (рис.6,в, кривая 4) спектра ВКР-ХГ пленки с одним лишь красителем Rh575. Для получения этой составляющей была использована большая (5 ммоль/л) концентрация Rh575, при которой спектр ХГ значительно расширяется и стимулирует ВКР в более широком диапазоне. При изменении длины волны накачки на 3.5 нм эта составляющая сдвигается по спектру на ту

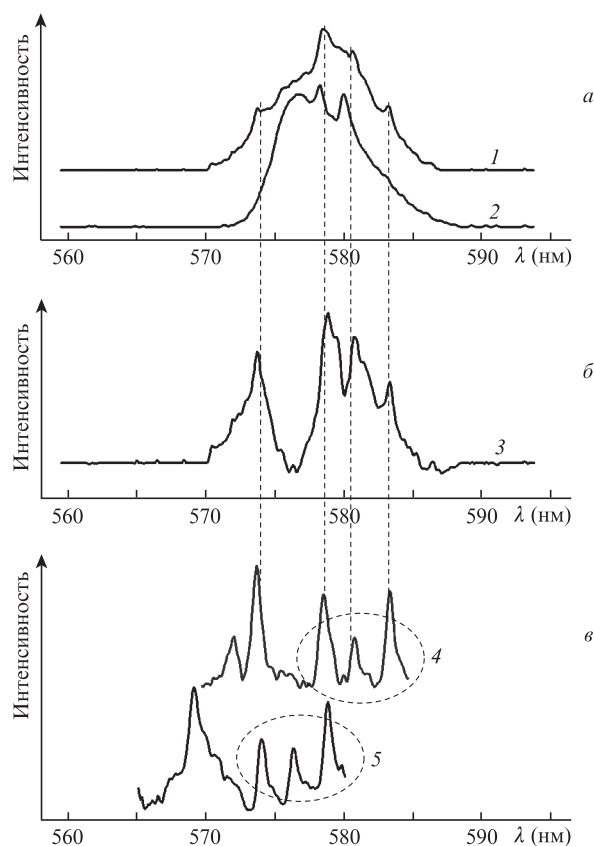


Рис.6. Спектры ВКР-ХГ для везикулярной двухкомпонентной пленки Rh575–Pm605 (1) и однокомпонентной пленки Pm605 (2) (а), разностный спектр 3 (б), а также линейчатые составляющие спектра ВКР-ХГ красителя Rh575 при длинах волн накачки $\lambda_p = 532$ (4) и 528.5 нм (5) (в). Концентрации красителей 3.3 и 1.65 ммоль/л (1) и 3 ммоль/л (2), интенсивность накачки $I_p = 2$ МВт/мм².

же величину (рис.6,в, кривая 5), что доказывает ее происхождение вследствие КРС.

Из приведенных данных следует, что в двухкомпонентной пленке излучение ХГ красителя Pm605 стимулирует ВКР на красителе Rh575 и тем самым проявляет его стоксовы линии за пределами спектра ХГ (рис.4). Этот факт позволяет сделать два важных вывода. Во-первых, такое стимулирование соответствует классическому варианту АСКР, в котором рассеивающие молекулы (Rh575) возбуждаются внешним по отношению к ним излучением (молекул Pm605), и поэтому является прямым экспериментальным подтверждением подобного АСКР механизма ВКР-ХГ в МРС. Во-вторых, получение стоксовых линий ВКР за пределами спектра ХГ собственных молекул позволяет расширить спектральный диапазон наблюдения этих линий и тем самым увеличить возможности метода получения спектра КРС на молекулах красителя по спектру его вторичного излучения в МРС [7].

Представленные на рис.4 данные позволяют также сделать важный вывод, касающийся взаимодействия красителей в пленке со смесью при формировании излучения ХГ (сплошные составляющие спектров на рис.4). Поскольку на каждый k -й краситель в смеси приходится только часть поглощенной энергии накачки, то спектры ХГ двух- и однокомпонентных пленок целесообразно сравнивать при одинаковых действующих значениях интенсивности накачки I_{eff} , соответствующих одинаковым энергиям, поглощенным красителями в этих пленках. В однокомпонентной пленке действующее значение равно

интенсивности падающего пучка накачки I_p . В двухкомпонентной пленке его можно оценить по отношению коэффициента поглощения данного красителя к общему коэффициенту поглощения обоих красителей:

$$I_{\text{eff}k} = I_p(1 - T) \frac{\sigma_k C_k}{\sigma_k C_k + \sigma_{k'} C_{k'}},$$

где $\sigma_k, \sigma_{k'}$ и $C_k, C_{k'}$ – сечения поглощения на длине волны накачки и концентрации одного (k -го) и другого (k' -го) красителя; T – составляющая коэффициента пропускания везикулярной пленки, обусловленная поглощением обоих красителей.

При использованных концентрациях красителей и толщинах пленок коэффициент $T \ll 1$. В везикулярной пленке величина T дополнительно уменьшается из-за возрастания поглощения [23] вследствие удлинения пути излучения накачки при многократном рассеянии. Пренебрегая относительно небольшим ($\sim 30\%$) различием сечений поглощения красителей Pm605 и Rh575 [24], можно считать, что действующие значения интенсивностей в двухкомпонентной пленке определяются в основном отношением их концентраций (2:1) и при интенсивности накачки $I_p = 2 \text{ МВт/мм}^2$ составляют соответственно 0.6 и 1.3 МВт/мм^2 . Этим значениям отвечают спектры ХГ красителей 2' и 2* (рис.4,б,в). Если бы в двухкомпонентной пленке интенсивности излучения красителей соответствовали действующим интенсивностям, то при указанном I_p спектр ХГ этой пленки (кривая 3, рис.4,а) состоял бы из суперпозиции спектров 2' и 2*. Но поскольку ХГ красителя Rh575 в двухкомпонентной пленке подавлена, то ее спектр должен быть близок к спектру 2' однокомпонентной пленки Pm605. Однако в действительности спектр ХГ двухкомпонентной пленки Rh575–Pm605 близок не к спектру 2', соответствующему интенсивности накачки, действующей на Pm605, а к спектру 3', соответствующему полной интенсивности пучка, падающего на эту пленку. То же справедливо и для других интенсивностей накачки: спектры ХГ двухкомпонентной пленки Rh575–Pm605 (1, 2) и однокомпонентной пленки Pm605 (1', 2') близки при одинаковых накачках.

Данные факты свидетельствуют о том, что, несмотря на поглощение накачки обоими красителями, вся поглощенная в смеси энергия аккумулируется в красителе Pm605. Это означает, что в двухкомпонентной пленке существует эффективная передача энергии от молекул Rh575 к молекулам Pm605. Учитывая существенное перекрытие спектров люминесценции Rh575 и поглощения Pm605 (рис.2), возможными механизмами этой передачи могут быть как перепоглощение излученной Rh575 энергии другим красителем, так и безызлучательный обмен энергией между молекулами этих красителей. Первому механизму благоприятствует многократное рассеяние, существенно удлиняющее путь излучения в пленке и тем самым увеличивающее вероятность перепоглощения, второму – соизмеримость среднего расстояния между молекулами красителей ($\sim 5 \text{ нм}$ при концентрации 5 ммоль/л) и размеров молекул, делающая вероятным резонансный дипольный механизм.

Свидетельством эффективной передачи энергии является также совпадение порогов ХГ (определяемых как интенсивность накачки, при которой устанавливается режим излучения с минимальной шириной спектра [25]) двухкомпонентной пленки Rh575–Pm605 и однокомпо-

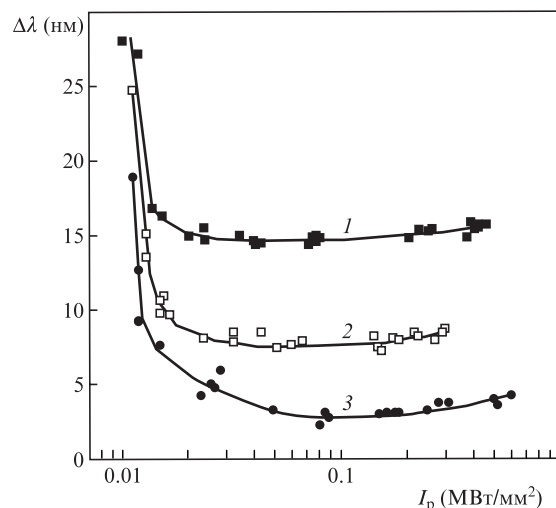


Рис.7. Зависимости ширины $\Delta\lambda$ спектра вторичного излучения везикулярной двухкомпонентной пленки Rh575–Pm605 (1) и однокомпонентных пленок Pm605 (2) и Rh575 (3) от интенсивности накачки. Кривые 1 и 2 для наглядности смещены по вертикали на 12 и 6 нм соответственно.

нентной пленки Pm605 (рис.7, кривые 1, 2). Если бы излучение красителя Pm605 в смеси определялось молекулами, возбужденными только собственным поглощением (т.е. действующей интенсивностью накачки), то этот порог был бы втрое выше, поскольку только треть энергии накачки тратилась бы на их возбуждение. Совпадение порогов можно объяснить, если в генерирующем красителе Pm605 аккумулируется энергия накачки, поглощенная обоими красителями. С этим выводом согласуется также форма кривых $\Delta\lambda(I_p)$, одинаковая для двухкомпонентной пленки Rh575–Pm605 и однокомпонентной пленки Pm605, но заметно отличающаяся от формы кривой для аналогичной пленки Rh575. Близкими являются также энергии излучения ХГ двухкомпонентной (Rh575–Pm605) и однокомпонентной (Pm605) пленок, которые различаются не более чем на 15%, а не в три раза, как следовало бы ожидать, если бы энергия излучения ХГ смеси определялась накачкой, поглощенной только молекулами Pm605.

Полученные данные демонстрируют, что разные красители в МРС могут эффективно взаимодействовать между собой. Это взаимодействие происходит через стимулирование ВКР для одного красителя излучением ХГ другого красителя по подобному АСКР механизму, а также через обмен энергией возбуждения между их молекулами. Передача энергии дает дополнительные возможности для оптимизации условий проявления ВКР-линий путем выбора надлежащего соотношения концентраций входящих в смесь красителей.

4. Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что в МРС со смесью лазерных красителей излучение ХГ дополнительно введенного красителя может эффективно стимулировать ВКР на стоксовых линиях основного красителя в пределах спектра данной ХГ. Это является прямым подтверждением подобного АСКР механизма возбуждения ВКР для лазерных красителей в МРС.

Стимулирование излучением ХГ дополнительного красителя дает возможность наблюдать стоксовы линии

ВКР для основного красителя в новой спектральной области, что позволяет расширить наблюдаемый диапазон спектра КРС для этого красителя и тем самым увеличить возможности определения колебательного спектра молекул красителей по спектру излучения ВКР-ХГ [7].

В МРС возникает взаимодействие красителей, проявляющееся как в стимулировании ВКР на одном красителе излучением ХГ другого красителя, так и в обмене энергией между молекулами этих красителей при условии перекрытия их спектров люминесценции и поглощения. Этот эффект позволяет более полно использовать энергию накачки, поглощенную в МРС со смесью красителей, для возбуждения ХГ.

1. Летохов В.С. *ЖЭТФ*, **53** (4 (10)), 1443 (1967).
2. Lawandy N.M., Balachandran R.M., Gomes A.S., Sauvain E. *Nature*, **368**, 6470 (1994).
3. Yashchuk Vasil P., Tikhonov E., Prygodjuk O., Koreniuk V., Paskal L. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6728**, 67280N1 (2007).
4. Yashchuk Vasil P., Tikhonov E., Prygodjuk O. *Proc. 4-th Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers (Alusta, 2008, pp 220–222)*.
5. Ящук В.П., Тихонов Е.А., Пригодюк О.А. *Письма в ЖЭТФ*, **91** (4), 174 (2010).
6. Yashchuk V.P., Tikhonov E.A., Prygodjuk O.A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **535**, 156 (2011).
7. Ящук В.П., Тихонов Е.А., Букатарь А.О., Пригодюк О.А., Смалюк А.П. *Квантовая электроника*, **41** (10), 875 (2011).
8. Лау А., Вернике В., Пфейфер М. и др. *Квантовая электроника*, **3**, 739 (1976).
9. Meixner A.J., Vosgrone T., Sackrow M. *J. Lumin.*, **94-95**, 147 (2001).
10. Zeng-Hui Zhou, Li Liu, Gui-Ying Wang, Zhi-Zhan Xu. *Chin. Phys.*, **15** (1), 126 (2006).
11. Центер М.Я., Бобович Я.С., Белявская Н.М. *Оптика и спектроскопия*, **34** (1), 82 (1973).
12. Бобович Я.С., Борткевич А.В., Центер М.Я. *Оптика и спектроскопия*, **38** (3), 541 (1975).
13. Бобович Я.С., Борткевич А.В. *Квантовая электроника*, **4** (3), 485 (1977).
14. Фабиан Х., Лау А., Вернике В., Пфейфер М., Ленц К., Вайгманн Х.-Й. *Квантовая электроника*, **6** (1), 72 (1979).
15. Петров В.И., Бобович Я.С. *Квантовая электроника*, **10** (2), 264 (1983).
16. Зубов В.А., Крайский А.В., Сушинский М.М., Шувалов И.К. *Письма в ЖЭТФ*, **5** (6), 188 (1968).
17. Ящук В.П., Комышан А.О., Пригодюк О.А., Ищенко А.А., Ольховик Л.А. *Квантовая электроника*, **43** (12), 1127 (2013).
18. Ящук В.П., Журавский М.В., Пригодюк О.А. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **70** (9), 1318 (2006).
19. Yashchuk Vasil P., Tikhonov E., Prygodjuk O. *Proc. 11-th Int. Conf. on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling (Kharkov, 2011, pp 172–174)*.
20. Yashchuk Vasil P., Prygodjuk O., Koreniuk V., Tikhonov E., Bezrodny V. *Appl. Phys. B*, **92**, 593 (2008).
21. Albada M.P., Lagendijk A. *Phys. Rev. Lett.*, **55** (24), 2692 (1985).
22. Wiersma D.S., Albada M.P., Tiggelen B.A., Lagendijk A. *Phys. Rev. Lett.*, **74** (21), 4193 (1995).
23. Tikhonov E.A., Yashchuk Vasil P., Prygodjuk O.A., Levandovska O., Zhuravsky M.V. *Solid State Phenomena*, **106**, 109 (2005).
24. Brackmann U. *Lambdachrome Laser Dyes* (Goettingen: Lambda Physik, 2000).
25. Ящук В.П., Журавский М.В., Пригодюк О.А. *Оптический журнал*, **79** (9), 30 (2012).