

ФОТООБЕСЦВЕЧИВАНИЕ И «КОРОТКОВОЛНОВАЯ» ГЕНЕРАЦИЯ РАСТВОРОВ КРИПТОЦИАНИНА

А. Г. Макогоненко, Б. С. Непорент и Ю. А. Степанов

При исследованиях фотообесцвечивания растворов криптоцианина установлено, что в растворах достаточно высокой исходной оптической плотности под влиянием обесцвечивающей радиации возникает вторичное излучение, распространяющееся с малой расходимостью в двух направлениях (при продольной накачке — по лучу возбуждающего света и навстречу ему). Исследованы условия образования вторичного излучения и его доля в проходящем свете в зависимости от начальной плотности раствора и мощности обесцвечивающей радиации. Узкий ($\sim 130 \text{ см}^{-1}$) спектр вторичного излучения расположен в области между максимумами равновесных полос флуоресценции и поглощения. Предложен генерационный механизм возникновения вторичного излучения, связанный с образованием в частично обесцвеченном растворе красителя резонатора с распределенной обратной связью на самонаведенной лабильной периодической структуре.

В [1] было установлено, что пропускание моноимпульса рубинового лазера этанольным раствором криптоцианина существенно возрастает при отражении малой ($\leq 4\%$) части прошедшей радиации обратно в раствор. Такое увеличение пропускания объяснялось образованием в растворе лабильной амплитудной решетки под действием интерференционного поля, образованного мощной просветляющей радиацией и отраженной ее частью. При этом, согласно [1], в зонах большей интенсивности поля пропускание прямого пучка возрастает в результате усиленного фотообесцвечивания раствора, а зоны малой интенсивности оказывают меньшее влияние на общее пропускание света вследствие малой плотности поля. Описанные ниже более подробные исследования показали, что спектральный состав проходящей радиации изменяется, т. е. рассматриваемые результаты по крайней мере отчасти связаны с явлениями, не учтенными в [1].

В настоящей работе приведены результаты спектральных исследований пропускания радиации растворами криптоцианина. Определены зависимости пропускания раствора и спектрального состава выходящей из него радиации от плотности потока падающей обесцвечивающей радиации и от оптической плотности исследуемого раствора.

Схема установки представлена на рис. 1. Этанольный раствор криптоцианина, помещенный в брюстеровскую кювету K изменяемой длины $l=5-10$ мм и имеющий оптическую плотность до $D_{0\alpha} \approx 14$ для частоты $\nu_{\alpha} \sim 14\,400 \text{ см}^{-1}$, облучался моноимпульсом рубинового лазера L (ОГМ-20) с усилителем A (длительность импульса ~ 20 нс, частота излучения $\nu_{\alpha} \sim 14\,400 \text{ см}^{-1}$, плотность потока до $\Phi_{0\alpha} \leq 140 \text{ МВт/см}^2$). В некоторых опытах часть прошедшей через кювету радиации направлялась обратно в результате отражения от одной из поверхностей клиновидной стеклянной пластинки G . Интенсивность возвращаемой в кювету радиации можно было ослаблять калиброванными фильтрами F_1 . Отметим особо, что все оптические элементы установки ориентированы таким образом, что полностью исключалось попадание отраженного света в кювету K . Отражение

от зеркал резонатора лазера L для света с частотами, отличными от ν_α , исключалось блоком P , удаленным от L на 100 см. Потоки падающего и прошедшего кювету излучения регистрировались фотоэлементами p_1 и p_2 (q — стеклянные пластинки) и скоростным многоканальным осциллографом O . В отличие от [1] с помощью спектрографа Sp регистрировался также спектральный состав излучения, прошедшего кювету с раствором. Интенсивность отдельных спектральных компонент прошедшего излучения измерялась фотоумножителями p_3 и p_4 . Временное разрешение регистрирующей аппаратуры было не хуже 3 нс. Калибровка всех каналов регистрации проводилась с помощью нейтральных светофильтров при прохождении излучения лазера через кювету K с чистым растворителем.

Измерения проводились, как и в [1], в двух вариантах: режим I — при полном отсутствии каких-либо отражений радиации в кювету и режим II — при отражении в нее части прошедшей радиации от одной из поверхностей клиновидной стеклянной пластинки G .

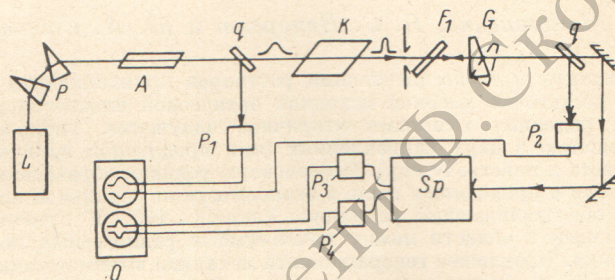


Рис. 1. Схема установки.

Исследования показали, что при достаточной оптической плотности исследуемого этанольного раствора криптоцианина и достаточной плотности потока $\Phi_{0\alpha}$ обесцвечивающей падающей радиации прошедшее раствор излучение имеет двухкомпонентный спектральный состав: узкополосную компоненту обесцвечивающей радиации рубинового лазера Φ_α и компоненту вторичного излучения Φ_γ полушириной $\Delta\nu \sim 130 \text{ см}^{-1}$ с максимумом около $13\,800 \text{ см}^{-1}$. Опыты показали, что это вторичное излучение одного и того же спектрального состава распространяется в обе стороны по лучу рубинового лазера, и его расходимость мала и сравнима с расходимостью обесцвечивающего излучения. На рис. 2 показан спектр этого излучения, а также положение частоты ν_α обесцвечивающей радиации и равновесные спектры поглощения α и люминесценции ϕ необесцвеченного раствора криптоцианина, измеренные при малых уровнях возбуждения.

Из рис. 2 видно, что вторичное излучение смещено в коротковолновую сторону относительно максимума люминесценции и находится в пределах полосы поглощения. Начальная оптическая плотность всей толщи необесцвеченного раствора в рассматриваемых опытах составляет $D_{0\alpha} \approx 10$ для частоты обесцвечивающей радиации ν_α , а для частоты $\nu_{\gamma m}$, соответствующей максимуму вторичного излучения, $D_{\gamma m} \approx 9$.

Существуют границы образования вторичного излучения: в кювете длиной $5 \div 10 \text{ мм}$ и при плотности потока $\Phi_{0\alpha} \leq 140 \text{ МВт/см}^2$ это излучение наблюдается в области значений суммарной начальной плотности раствора $4 < D_{0\alpha} \leq 14$. Положение максимума вторичного излучения $\nu_{\gamma m}$ зависит от начальной оптической плотности раствора и, как видно из рис. 3, $\nu_{\gamma m}$ смещается в красную сторону при возрастании начальной оптической плотности раствора $D_{0\alpha}$. Изменения длины кюветы в пределах $l = 5 \div 10 \text{ мм}$ не влияют на положение максимума $\nu_{\gamma m}$ при условии сохранения значений $D_{0\alpha}$ за счет соответствующего изменения концентрации раствора.

На рис. 4 представлены зависимости интенсивности Φ_α прошедшей радиации с частотой ν_α (кривые 1 и 1') и интенсивности вторичного излу-

чения Φ_γ (кривые 2 и 2') от плотности мощности падающей обесцвечивающей радиации $\Phi_{0\alpha}$. Сплошные кривые относятся к измерениям в режиме I, штриховые — к измерениям в режиме II. Легко видеть, пользуясь данными рис. 4, для раствора с начальной плотностью $D_{0\alpha}=10$, что, например, при плотности потока обесцвечивающей радиации

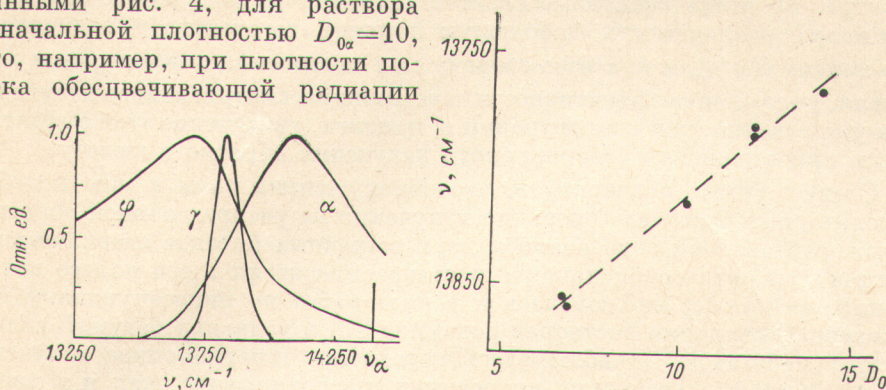


Рис. 2. Кристоцианин в спирте.

Спектры поглощения α и люминесценции ϕ необесцвеченного раствора, спектр вторичного излучения γ , частота обесцвечивающего излучения ν_α .

Рис. 3. Зависимость положения максимума спектра вторичного излучения от оптической плотности необесцвеченного раствора кристоцианина.

$\Phi_{0\alpha}=100$ МВт/см² пропускание исследуемого раствора возрастает при режиме I от $T=10^{-10}$ до $T=5 \cdot 10^{-7}$, а поток Φ_γ вторичного излучения на два порядка превышает поток Φ_α проходящего обесцвечивающего излучения: $\Phi_\gamma/\Phi_\alpha \approx 1.4 \cdot 10^2$. При переходе к измерениям в режиме II поток Φ_α дополнительно ослабляется, а поток Φ_γ усиливается таким образом, что $\Phi_\gamma/\Phi_\alpha \approx 6 \cdot 10^2$. При уменьшении начальной оптической плотности это отношение быстро уменьшается и при $D_{0\alpha} \approx 5$ и $\Phi_{0\alpha}=100$ МВт/см² достигает значения $\Phi_\gamma/\Phi_\alpha=1$. При уменьшении $D_{0\alpha}$ наблюдается также и уменьшение влияния отраженного обратно света.

Совокупность установленных в предлагаемой работе фактов позволяет утверждать, что вторичное излучение Φ_γ представляет «коротковолновую» генерацию раствора кристоцианина, возникающую за счет образования в нем распределенной обратной связи. Такая обратная связь обусловлена появлением в растворе лабильной дифракционной решетки, образующейся в поле стоячих волн, созданных встречными потоками сверхлюминесценции, распространяющимися вдоль кюветы, накачиваемой излучением с частотой ν_α , аналогично тому, как это было предположено нами в работе [2] при рассмотрении причин появления структуры в спектрах генераций красителей. Образование такой решетки возможно только в той области спектра, в которой, с одной стороны, достаточно интенсивна сверхлюминесценция, а с другой, — коэффициент поглощения раствора достаточно велик, чтобы обеспечить появление решетки в поле стоячих волн. Эти условия реализуются, очевидно, в области между максимумами спек-

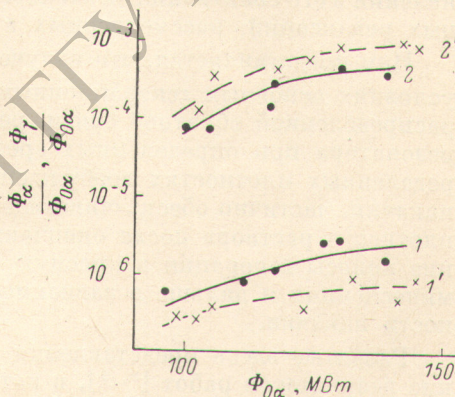


Рис. 4. Интенсивности излучений, прошедших сквозь раствор кристоцианина ($D_{0\alpha}=10$) в зависимости от плотности мощности $\Phi_{0\alpha}$ обесцвечивающей радиации.

Кривые 1 — обесцвечивающее излучение Φ_α , кривые 2 — вторичное излучение Φ_γ . Кривые 1 и 2 — I режим измерений, кривые 1' и 2' — II режим.

ров люминесценции φ и поглощения α , что и определяет положение полосы генерации γ (рис. 2).

Предложенная схема полностью описывает не только положение спектра, но и все остальные свойства вторичного излучения, а именно его малую расходимость, небольшую ширину его спектра ν_γ и смещение его максимума $\nu_{\gamma m}$ в красную сторону при повышении концентрации красителя, уменьшение эффективности генерации рассматриваемого излучения при уменьшении этой концентрации и, наконец, увеличение этой эффективности при отражении генерируемого излучения обратно в кювету.

Следует также подчеркнуть, что обнаруженная нами в «чистых» безрезонаторных системах генерация излучения на распределенной обратной связи, создаваемой образованием двух встречных потоков сверхлюминесценции при оптической накачке раствора красителя в его полосе поглощения, возможно, наблюдалась и в ряде работ по пикосекундному возбуждению генерации растворов родамина 6Ж в условиях бегущей волны. В этих работах [3-5] наблюдалось переходное генерационное излучение длительностью в несколько пикосекунд, расположенное, как и в нашем случае растворов криптианина, в области между спектрами поглощения и излучения и реализующееся в определенных границах концентрации растворов и при определенных уровнях возбуждения. Невозможность интерпретации [3-5] этих переходных спектров как связанных с внутримолекулярными релаксациями рассмотрена нами в [6]. Рассмотрение в [4] этого излучения Φ_γ как края крыла континуума, образованного из возбуждающего излучения с частотой ν_α в активном растворе вследствие самомодуляции фазы, не согласуется с формой спектра рассматриваемого излучения, представляющего почти симметричную узкую полосу. Относительно невысокая плотность мощности излучения Φ_γ исключает возможность проявления в его спектральных свойствах каких-либо быстрых межмолекулярных релаксаций, рассмотренных в [7].

Нам представляется, что излучение Φ_γ , являющееся в наших «чистых» условиях основным генерационным процессом на сформированной им же распределенной обратной связи, реализуется в опытах [3-5] в системе безрезонатора при определенных средних концентрациях красителей и определенных плотностях возбуждения лишь во время действия импульса накачки, частично обесцвечивающего раствор. Восстановление оптической плотности раствора после окончания импульса накачки вызывает смещение полосы генерации в красную сторону до положения максимума люминесценции и дальше в зависимости от концентрации раствора и плотности накачки.

Развитые здесь представления позволяют предложить новое объяснение результатов работ [8, 9], в которых было установлено, что пропускание просветленных растворов, измеренное для вторичного излучения, было меньшим, чем для обесцвечивающего излучения рубинового лазера. В [8] это приписывалось образованию «щели» в спектре поглощения, а в [9] и в [1] — влиянию перераспределения интенсивностей поглощаемой радиации в поле стоячих волн. На самом деле не исключено, что в работах [8, 9], как и в настоящей работе, часть прошедшего раствор излучения составляла не обесцвечивающая радиация, а вторичное излучение, тем более, что схемы измерений в [8, 9], очевидно, были весьма далеки от «чистых».

Литература

- [1] Б. С. Непорент, А. Г. Макогоненко. Письма ЖЭТФ, 22, 452, 1975.
- [2] В. Б. Шилов, Б. С. Непорент, А. Г. Спиро, Г. Н. Антоневич. Опт. и спектр., 44, 598, 1978.
- [3] M. R. Torp, P. M. Rentzepis, R. P. Jones. Chem. Phys. Lett., 9, 1, 1971.
- [4] A. N. Rubinov, M. V. Richardson, K. Sala, A. J. Alcock. Appl. Phys. Lett., 27, 358, 1975.

- [5] Л. Д. Деркачева, В. А. Петухов. Кр. сообщ. по физике, ФИАН, 45, № 1, 1977.
- [6] Б. С. Непорент. Изв. АН СССР, сер. физ., 43, 1483, 1979.
- [7] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 39, 1079, 1975.
- [8] M. L. Spaeth, W. R. Sooy. J. Chem. Phys., 48, 2315, 1968.
- [9] B. S. Neporent, A. G. Makogonenko. Spectr. Lett., 8(9), 711, 1975.

Поступило в Редакцию 28 мая 1980 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ