

УДК 621.378.33

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ИЗ МИКРОРЕЗОНАТОРА, ОБЛУЧАЕМОГО УЛЬТРАКОРОТКИМ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

Е.Е. Быкова, А.Д. Булыгин

Аннотация

Для интерпретации физических экспериментов получены аналитические выражения, позволяющие провести оценку сечения или мощности флуоресценции микрочастиц при освещении их лазерными импульсами, подтвержден эффект суперфлуоресценции и установлен порог генерации этого эффекта в сферическом микрорезонаторе с учетом его морфологии при разной длительности лазерного импульса. Установлено, что развитие суперфлуоресценции в моде возможно лишь при достаточно высокой концентрации органических молекул, обеспечивающей необходимую величину притока энергии в моду в результате суперфлуоресценции.

Ключевые слова: флуоресценция, ультракороткие импульсы, органические молекулы.

Введение

В настоящее время все больший интерес представляют исследования, направленные на создание новых физических методов диагностики аэрозольных сред. Для улучшения существующих диагностических возможностей флуоресцентных методик важна теоретическая проработка вопросов, связанных с установлением соотношения характеристик наблюдаемого обратного сигнала и физико-химических параметров аэрозольных частиц.

Для задач зондирования окружающей среды необходимо иметь методы, позволяющие однозначно определить наличие вещества в атмосфере как с целью индикации этих веществ, так и для того, чтобы восстановить их количественное содержание. Конечной целью проводимых исследований в данном направлении является рассмотрение физических основ таких методов, то есть выявление тех признаков в лидарном сигнале, по которым можно сделать количественную оценку содержания данного вещества, и построение прогностической модели для формирования сигнала в атмосфере для задач зондирования и диагностики аэрозоля. Применение фемтосекундного излучения позволяет использовать для этих целей арсенал нелинейно-оптических эффектов, в частности эффект двухфотонного поглощения света.

В экспериментальных исследованиях [1] зафиксировано явление суперфлуоресценции из капли этанола с помещенными в нее молекулами красителя родамина 6Ж при облучении фемтосекундным лазерным излучением. При концентрации 10^{-2} моль/л спектральная картина свечения капли сильно изменялась при возрастании энергии облучающих лазерных импульсов, а именно: при накачках свыше 0.5 мДж спектр приобретал четко выраженную двугорбую структуру с максимумами в коротковолновой и длинноволновой областях частот контура флуоресценции. Длинноволновый максимум сначала превалировал над коротковолновым, но при повышении энергии накачки исчезал, а в спектре излучения капли оставался только коротковолновый пик.

Для интерпретации физических экспериментов мы решили следующие задачи: получили аналитические выражения, позволяющие провести оценку сечения или мощности флуоресценции микрочастиц при освещении их лазерными импульсами, нашли порог генерации эффекта суперфлуоресценции в сферическом микрорезонаторе с учетом его морфологии при разной длительности лазерного импульса.

1. Основные соотношения

Рассмотрим задачу об излучении двухфотонно возбужденных органических молекул, помещенных в сферический микрорезонатор. Решение этой задачи будем проводить, исходя из представлений о стохастической природе спонтанного излучения органических молекул в микрорезонаторе. Введем в рассмотрение усредненную по реализациям случайных актов излучения молекул спектральную плотность интенсивности светового поля [2]:

$$I(\mathbf{r}, \mathbf{t}, \omega) = \sum_{k,m} J_{km}(t, \omega) E_k(\mathbf{r}) E_m^*(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где спектральная плотность J_{km} вычисляется по формуле

$$J_{km}(t, \omega) = \frac{c\sqrt{\varepsilon_a}}{8\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \left[\tilde{A}_k(t) \tilde{A}_m^*(t - \tau) \right] \right\rangle e^{i\omega\tau} d\tau \quad (2)$$

для случайных коэффициентов $\tilde{A}_k(t)$ [3], которые возникают при разложении напряженности электрического поля $\tilde{E}(\mathbf{r}, \mathbf{t})$ по полному ортогональному базису функций $E_k(\mathbf{r})$:

$$\tilde{E}(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \sum_k \tilde{A}_k(t) E_k(\mathbf{r}).$$

Дальнейшую теоретическую модель мы будем строить, опираясь на экспериментальные результаты работы [1]. Наличие двугорбого спектрального профиля интенсивности излучения, наблюдаемого в [1], дает основание представить спектральную плотность J_{km} в следующей форме:

$$J_{km}(t, \omega) = J_{km}^{(sp)}(t, \omega) + J_{km}^{(st)}(t, \omega), \quad (3)$$

где индекс «sp» относится к длинноволновой части спектра, а индекс «st» – к коротковолновой. Наличие источников излучения в соответствующих частях спектра мы предлагаем объяснять следующим образом.

Длинноволновое крыло спектра обусловлено исключительно спонтанным излучением – флуоресценцией молекул. Данная область спектра не имеет перекрытия со спектром поглощения молекул флуорофора. Первичным излучением в коротковолновой части спектра также является флуоресценция. Однако в этой части спектра есть область перекрытия со спектром поглощения флуорофора. Если органические молекулы слабо возбуждены, то это приводит к явлению самопоглощения [4]. При достаточной величине интенсивности падающего излучения I_L реализуется высокая заселенность высших энергетических уровней молекул; это приводит к тому, что в области перекрытия спектра поглощения флуорофора со спектром стокова излучения возникает вынужденное излучение из возбужденных молекул флуорофора. В результате индуцированное излучение будет иметь максимум на некоторой частоте ω_{st} , соответствующей области перекрытия спектров спонтанного излучения и поглощения. Этим фактом объясняется наблюдаемая в эксперименте двугорбая структура спектра.

Следуя методике, предложенной в [2], интересующие нас спектральные плотности, входящие в (2), запишем следующим образом:

$$J_{km}^{(\text{sp})}(t, \omega) \approx \Gamma_{32}^{\text{нзп}} \chi_{\text{sp}} I_d^{(\text{sp})} \cdot \frac{\Lambda_{\text{sp}}(\omega) \Lambda_m(\omega) \omega_{\text{sp}}^2}{\omega_m} \times \\ \times \int_0^t \int_{V_a} e^{-2\Gamma_{km}(t-t')} C E_k E_m^* n_3(t', \mathbf{r}) d\mathbf{r} dt', \quad (4)$$

$$J_{km}^{(\text{st})}(t, \omega) \approx I_d^{(\text{st})} \cdot \frac{\Lambda_{\text{st}}(\omega) \Lambda_m(\omega) \omega_{\text{st}}^2}{\omega_m} \int_0^t e^{-2\Gamma_{km}(t-t')} \times \\ \times \int_{V_a} C E_k E_m^* \left[\chi_{\text{st}} \Gamma_{31}^{\text{нзп}} n_3 + \frac{n_3 - n_0}{\hbar \omega_{\text{st}}} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_0(\omega) I^{(\text{st})}(\omega, t', \mathbf{r}) d\omega \right] d\mathbf{r} dt', \quad (5)$$

$$\Gamma_{km} = \Gamma_k + \Gamma_m - i \{ \omega_k - \omega_m \}.$$

Здесь $\Gamma_{k,m}$ – коэффициенты релаксации (k, m)-й моды резонатора, $\Lambda_{\text{st}}(\omega) = J^{(\text{st})}(t, \omega) / \int_{-\infty}^{\infty} J^{(\text{st})}(t, \omega) d\omega$ – спектральная форма контура излучения органических

молекул на стоксовой частоте ω_{st} , $\Lambda_m(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_m}{(\omega_m - \omega)^2 + \Gamma_m^2}$ – нормированная функция Лоренца моды с номером m .

2. Результаты расчетов

Для того чтобы оценить порог генерации суперфлуоресценции, представим соотношение (5) в следующей эквивалентной форме:

$$J_{kk}^{(\text{st})}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} J_{kk}^{(\text{st})}(t, \omega) d\omega = I_k^{(\text{st})}(t) \exp \left(-2\Gamma_k t + \int_0^t \{ D_k^t(t') - D_k^0(t') \} dt' \right), \quad (6)$$

где

$$I_k^{(\text{st})}(t) = J_k(0) \exp \left\{ I_d^{(\text{st})} \chi_{\text{st}} \Gamma_{31}^{\text{нзп}} \sigma_k^{(\text{st})} \int_0^t \int_{V_a} |E_k(\mathbf{r})|^2 \cdot C n_3(t', \mathbf{r}) / J_{kk}(t') d\mathbf{r} dt' \right\}, \\ D_k^{(0)} = \frac{I_d^{(\text{st})} \sigma_k^{(\text{st})}}{\hbar \omega_{\text{st}}} \int_0^t \int_{V_a} |E_k(\mathbf{r})|^2 \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} n_0(t', \mathbf{r}) \sigma_0 I^{(\text{st})}(t', \mathbf{r}) d\omega \right\} / J_{kk}(t') d\mathbf{r} dt', \\ D_k^{(t)} = \frac{I_d^{(\text{st})} \sigma_k^{(\text{st})}}{\hbar \omega_{\text{st}}} \int_0^t \int_{V_a} |E_k(\mathbf{r})|^2 \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} n_3(t', \mathbf{r}) \sigma_0 I^{(\text{st})}(t', \mathbf{r}) d\omega \right\} / J_{kk}(t') d\mathbf{r} dt', \\ \sigma_k^{(\text{st})} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Lambda_{\text{st}}(\omega) \Lambda_k(\omega) \hat{\omega}_{\text{st}}^2}{\omega_k} d\omega. \quad (7)$$

Параметры $D_k^{(t)}$ и $D_k^{(0)}$ определяют скорость притока энергии в моду с номером k за счет вынужденных процессов излучения, индуцированных стоковым излучением, и скорость оттока энергии из моды за счет эффектов самопоглощения, соответственно. Параметр $\sigma_k^{(st)}$ есть интеграл перекрытия спектральной формы моды k с контуром излучения крыла флуоресценции.

На основе соотношения (6) естественно определить критерий развития суперфлуоресценции в моде с номером k как выполнение следующего условия после окончания фазовой релаксации:

$$D_k^{(t)}(\mathbf{r}, T_2) \geq 2\Gamma_k + D_k^{(0)}(\mathbf{r}, T_2), \quad T_2 = 1/\Gamma_{43}^{rel}. \quad (8)$$

Тогда в соответствии с (7), (8) соотношения для порога суперфлуоресценции в моде с номером k примут следующий вид:

$$\begin{aligned} & \frac{I_d^{(st)} \sigma_k^{(st)}}{h\omega_{sp}} \int_{V_a} C \left[\frac{\chi_p}{\chi} - \frac{\chi_p + \chi}{\chi} \cdot \exp\left(-\frac{\sigma^{(2)} B^{(2)} I_L^2 t_p}{(h\omega_L)^2}\right) \right] \times \\ & \times \int_0^t \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_0 \sum_{l,m} J_{km}(t', \omega) |E_k|^2 E_l E_m^* / J_{kk}^{(st)}(t') d\omega d\mathbf{r} dt' \geq 2\Gamma_k. \end{aligned}$$

Откуда в рамках предложенной аппроксимации уже несложно провести оценку для порога суперфлуоресценции I_L^{Th} органических молекул, локализованных в моде $E_f(\mathbf{r})$:

$$I_L^{Th} \approx I_L^{th} \cdot f(\eta_f).$$

Здесь введены следующие величины:

$$\begin{aligned} f(\eta_f) &= \sqrt{\ln\left(1 + \frac{1 + \eta_f}{\chi_p/\chi - \eta_f}\right)}, \\ I_L^{th} &= \frac{\hbar\omega_L}{\sqrt{\sigma^{(2)} B_f^{(2)} t_p}}, \quad \eta_f = \frac{2\Gamma_f \hbar\omega_{st}}{CV_f I_d^{(st)} \cdot \sigma'_f}, \quad \sigma'_f = \int_{-\infty}^{\infty} \Lambda_f(\omega) \sigma_0(\omega) d\omega, \end{aligned}$$

где I_L^{th} – величина интенсивности, при которой населенность основного уровня молекул, локализованных в фокусе, уменьшается в e раз; параметр η_f определяет, во сколько раз скорость выхода энергии из фокуса за счет процесса его излучательной релаксации больше, чем скорость прихода энергии в фокус капли за счет процесса суперфлуоресценции молекул вы количестве CV_f ; σ'_f – интеграл перекрытия спектрального контура спонтанного излучения органических молекул с сечением поглощения σ_0 . Найденное в результате численного эксперимента пороговое значение $I_L^{th} = (1 \div 6) \cdot 10^{10}$ Вт/см² хорошо согласуется с результатами эксперимента [1], где величина порога суперфлуоресценции принимала следующие значения: $I_L^{th} = (2 \div 8) \cdot 10^{10}$ Вт/см².

Заключение

Основные результаты работы можно сформулировать следующим образом:

Получена замкнутая система уравнений для спектральной плотности мод светового поля органических молекул, помещенных в сферический резонатор, при их двухфотонном возбуждении фемтосекундным лазерным импульсом.

Спектры эмиссии из капли определяются эффектами перекрытия спектров. Крыло в синей части спектра связано с перекрытием спектра поглощения органических молекул со спектром излучения, однако после «проявления» крыла необходима высокая интенсивность лазерного излучения, которая достигается в фокусе капли при ее облучении фемтосекундным лазерным импульсом.

Установлено, что развитие суперфлуоресценции в моде возможно лишь при достаточно высокой концентрации органических молекул, обеспечивающей необходимую величину притока энергии в моду для того, чтобы уравновесить отток энергии из моды за счет ее излучательной релаксации.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы 8.1 ОФН РАН.

Summary

E.E. Bykova, A.D. Bulygin. Fluorescence of Organic Molecules in Microcavity Irradiated by an Ultrashort Laser Pulse.

Analytical expressions allowing to estimate the cross section or power of microparticle fluorescence under laser pulse irradiation were obtained to interpret physical experiments. The superfluorescence effect was confirmed and the generation threshold for this effect in a spherical microcavity was determined with account of its morphology and laser pulse duration. It was established that the evolution of superfluorescence in a mode is possible only at a sufficiently high concentration of organic molecules, which provides the required value of energy influx into the mode as a result of superfluorescence.

Key words: fluorescence, ultrasort pulses, organic molecules.

Литература

1. Бочкарев Н.Н., Донченко В.А., Землянов А.А., Землянов Ал.А., Кабанов А.М., Карташев Д.В., Кибиткин П.П., Матвиенко Г.Г., Степанов А.Н. Флуоресценция красителя в жидкокапельной среде при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами // Изв. вузов. Физика. – 2003. – Т. 46, № 8. – С. 14–23.
2. Клышко Д.Н. Физические основы квантовой электроники. – М.: Наука, 1986. – 296 с.
3. Булыгин А.Д., Гейтц Ю.Э., Землянов А.А. Неупругое линейное рассеяние света сферическими микрочастицами с активными молекулами // Оптика атмосферы и океана. – 2009. – Т. 22, № 4. – С. 325–331.
4. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986. – 496 с.

Поступила в редакцию
25.12.09

Быкова Елена Евгеньевна – научный сотрудник лаборатории нелинейно-оптических взаимодействий Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск.

E-mail: *bee@iao.ru*

Булыгин Андрей Дмитриевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории нелинейно-оптических взаимодействий Института оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, г. Томск.

E-mail: *b.a.d@iao.ru*