Комишан Олександра Олегівна. Назва дисертаційної роботи: "ВВПЛИВ ХАОТИЧНОЇ ГЕНЕРАЦІЇ НА ВИМУШЕНЕ КОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСІЯННЯ БАРВНИКІВ"

Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

На правах рукопису

КОМИШАН ОЛЕКСАНДРА ОЛЕГІВНА

УДК 535.375.5: 621.373.826

ВПЛИВ ХАОТИЧНОЇ ГЕНЕРАЦІЇ НА ВИМУШЕНЕ КОМБІНАЦІЙНЕ

РОЗСІЯННЯ БАРВНИКІВ

Спеціальність 01.04.05 – оптика, лазерна фізика

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата

фізико-математичних наук

Науковий керівник

Ящук Василь Павлович,

кандидат фізико-математичних наук, доцент

Київ-2015

2

ЗМІСТ

ЗМІСТ..……………………………………………………………………... 2

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ….……………………….................. 4

ВСТУП……………………………………………………………………… 5

РОЗДІЛ 1. ХАОТИЧНА ГЕНЕРАЦІЯ ТА ВИМУШЕНЕ

КОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСІЯННЯ БАРВНИКІВ............................................ 11

1.1. Хаотична генерація …………………………….................................... 11

1.2. Лінійчата складова спектрів хаотичної генерації…...………………. 16

1.3. Вимушене комбінаційне розсіяння барвників……………................. 21

1.4. Активна спектроскопія комбінаційного розсіяння та методи

отримання спектрів комбінаційного розсіяння барвників………..……... 27

Висновки до розділу 1................................................................................... 35

РОЗДІЛ 2. ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБРОБКИ ЙОГО

РЕЗУЛЬТАТІВ………………………………………………....................... 37

2.1. Експериментальне устаткування та методика досліджень................. 37

2.2. Методика виготовлення зразків............................................................ 40

 2.2.1. Везикулярні полімерні плівки……………….………………… 40

 2.2.2. Концентровані суспензії……………………………………….. 42

 2.2.3. Однорідні зразки в сильно розсіювальній оболонці…………. 43

2.3. Методика визначення коливального спектра молекул барвника із

спектра вторинного випромінювання ......................................................... 45

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ПІДТВЕРДЖЕННЯ АСКРПОДІБНОГО МЕХАНІЗМУ ВИМУШЕНОГО КОМБІНАЦІЙНОГО

РОЗСІЯННЯ БАРВНИКІВ В БАГАТОКРАТНО РОЗСІЮВАЛЬНИХ

СЕРЕДОВИЩАХ.......................................................................................... 49

3.1. Експериментальні свідчення взаємодії хаотичної генерації та

вимушеного комбінаційного розсіяння....................................................... 49

3.2. Особливості виникнення ліній вимушеного комбінаційного

розсіяння в двокомпонентній везикулярній плівці з родаміном 6Ж та

3

пірометеном 580............................................................................................. 57

3.3. Форма ліній вимушеного комбінаційного розсіяння в спектрах

вторинного випромінювання барвників в багатократно розсіювальних

середовищах................................................................................................... 63

3.4. Вторинне випромінювання однорідних полімерних розчинів

барвників в розсіювальній оболонці............................................................ 66

Висновки до розділу 3................................................................................... 74

РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ХАОТИЧНОЇ ГЕНЕРАЦІЇ ТА

ВИМУШЕНОГО КОМБІНАЦІЙНОГО РОЗСІЯННЯ СУМІШІ

БАРВНИКІВ В ВЕЗИКУЛЯРНИХ ПЛІВКАХ........................................... 75

4.1. Вимушене комбінаційне розсіяння суміші родаміна 575 з

пірометеном 605 в везикулярній плівці....................................................... 75

4.2. Вимушене комбінаційне розсіяння суміші родаміна 6Ж з

пірометеном 597 в везикулярній плівці....................................................... 83

Висновки до розділу 4................................................................................... 92

РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ТРАНСФОРМАЦІЇ СПЕКТРІВ

ВТОРИННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ПРИ ЗМІНІ

ІНТЕНСИВНОСТІ НАКАЧУВАННЯ………………….…………………

94

5.1. Вплив ефекту перепоглинання та перевипромінювання на спектр

вторинного випромінювання органічних барвників.................................. 94

5.2. Послідовність виникнення ліній вимушеного комбінаційного

розсіяння в спектрах вторинного випромінювання……………………... 104

Висновки до розділу 5................................................................................... 110

ВИСНОВКИ................................................................................................... 112

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ…................................................. 114

ДОДАТКИ...................................................................................................... 127

4

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АСКР активна спектроскопія комбінаційного розсіяння

БРС багатократно розсіювальне середовище

ВКР вимушене комбінаційне розсіяння

ВКР-ХГ ефект спільного протікання хаотичної генерації та вимушеного

комбінаційного розсіяння

РВКР резонансне вимушене комбінаційне розсіяння

РСКР резонансне спонтанне комбінаційне розсіяння

КР комбінаційне розсіяння

КР(вкр-хг) спектр комбінаційного розсіяння отриманий зі спектра ВКРХГ

ХГ хаотична генерація

ХЛ хаотичний лазер

ОУА олігоуретанакрилат

HIC 1,3,3,1',3',3'-гексаметиліндокарбоціанін-BF4

-

R6G родамін 6Ж

R575 родамін 575

Pm580 пірометен 580

Pm597 пірометен 597

Pm605 пірометен 605

Р920 поліметиновий барвник №920

SERRS Метод отримання спектрів спонтанного КР – Stimulated

enhanced resonant Raman scattering

5

ВСТУП

Актуальність теми. Багатократне пружне розсіяння світла на

спеціально введених в активне лазерне середовище центрах розсіяння при

достатньому оптичному накачуванні може призводити до переважання

вимушеного механізму випромінювання активних центрів над спонтанним і

формування спектра схожого на лазерний. Зазвичай центрами пружного

розсіяння є високо заломлюючі мікрочастинки або пухирці повітря, а

активними центрами - молекули барвника. Однак, на відміну від звичайного

лазера, це випромінювання не напрямлене. При дифузному режимі

поширення випромінювання в середовищі спектр випромінювання активних

центрів є суцільним контуром шириною 5-10 нм, що приблизно відповідає

ширині спектра генерації барвника в недисперсійному резонаторі. Такі

системи отримали назву хаотичних лазерів (ХЛ), а явище формування такого

випромінювання - хаотичною генерацією (ХГ).

В окремих випадках на фоні безструктурних спектрів ХГ можуть

виникати лінії вимушеного комбінаційного розсіяння (ВКР) органічного

барвника. В багатократно розсіювальних середовищах явища ХГ та ВКР

барвників пов‘язані в один нелінійний процес ВКР-ХГ, спектр

випромінювання якого може бути використаний для визначення

коливального спектра молекул барвника.

Актуальність дисертаційного дослідження обумовлена потребою

встановлення адекватного механізму взаємодії вимушеного випромінювання

ХГ та вимушеного комбінаційного розсіяння барвників в багатократно

розсіювальних середовищах (БРС), що важливо для розуміння особливостей

протікання нелінійно-оптичних явищ в цих середовищах і сприятиме

подальшому розвитку нелінійної оптики і квантової електроніки. В зв‘язку з

цим необхідно провести прямі експерименти, які дозволили б встановити

принципово важливі деталі такої взаємодії і на їх основі однозначно

встановити цей механізм, відкинувши інші можливі гіпотези. Отриманні

6

знання дозволять адекватно інтерпретувати нелінійно-оптичні явища в БРС і

сприятимуть застосування явища ВКР-ХГ в спектроскопії комбінаційного

розсіювання світла барвників, оскільки в його випромінюванні проявляються

коливні смуги обумовлені резонансним ВКР їх молекул. Тому встановлення

цього механізму є основною метою досліджень дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дослідження, представлені в дисертаційній роботі виконувались в рамках

тематики науково-дослідної лабораторії «Спектроскопія конденсованого

стану речовини» кафедри оптики фізичного факультету Київського

національного університету імені Тараса Шевченка. Автор брала участь в

науково-дослідних роботах за темою «Фундаментальні дослідження в галузі

фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії і

матеріалознавства для створення основ новітніх технологій» №

держреєстрації 11БФ051-01

Мета і задачі дослідження.

Мета роботи – встановити закономірності та механізм впливу явища

хаотичної генерації на вимушене комбінаційне розсіяння світла органічних

барвників в багатократно розсіювальних середовищах.

Задачі, які були поставленні для досягнення мети дисертаційної

роботи:

1. Визначення спектральних закономірностей вторинного

випромінювання ВКР-ХГ при збільшенні інтенсивності накачування та зміні

параметрів багатократно розсіювального середовища;

2. Визначення форми ліній ВКР та особливостей їх прояву в

спектрах ВКР-ХГ;

3. Встановлення послідовності та просторової локалізації процесів

вимушеного випромінювання та ВКР: вони відбуваються на одній і тій же, чи

різних молекулах; одночасно чи послідовно;

4. Встановлення особливостей випромінювання в суміші барвників

в багатократно розсіювальних середовищах;

7

5. Визначення можливості реєстрації спектрів комбінаційного

розсіяння (КР) барвників за межами спектрів їх власної ХГ.

Об’єкт дослідження – процес ВКР-ХГ, в якому пов‘язані вимушене

комбінаційне розсіяння і хаотична генерація.

Предмет дослідження – спектри вторинного випромінювання ВКР-ХГ

везикулярних полімерних плівок та концентрованих суспензій

високозаломлюючих діелектричних частинок мікронних розмірів в

полімерних розчинах лазерних органічних барвників пірометенового ряду та

родамінів.

Для дослідження були обрані наступні БРС: везикулярні полімерні

плівки, концентровані суспензії та однорідні зразки в сильно розсіювальній

оболонці. Барвники, які вводилися в зразки: родаміни R6G, R575; пірометени

Pm580, Pm605, Pm597, а також HIC (1,3,3,1',3',3'-гексаметиліндокарбоціанінBF4

-

) і P920 (поліметіновий барвник №920).

Методи дослідження.

1. Реєстрація спектрів вторинного випромінювання багатократно

розсіювальних зразків за один імпульс збудження.

2. Оцифрування та розділення спектрів вторинного

випромінювання на суцільну та лінійну складові за допомогою

спеціалізованої комп‘ютерної програми ―Digitizer‖.

3. Реєстрація спектрів люмінесценції при низьких температурах.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше встановлено, що центрами випромінювання ХГ та ВКР є

різні молекули барвника, що є прямим експериментальним підтвердженням

висловленої раніше гіпотези про АСКР-подібний (активна спектроскопія

комбінаційного розсіяння) механізм ВКР-ХГ, і дозволяє відкинути як

неактуальний інший можливий механізм - резонансного ВКР через

нижчерозташований проміжний енергетичний рівень.

2. Вперше показано, що перепоглинання та перевипромінювання

випромінювання люмінесценції суттєво впливають на прояв ліній ВКР в

8

спектрах ВКР-ХГ барвників. В зв‘язку з цим існують оптимальні значення

концентрації барвника та інтенсивності накачування, при яких лінії ВКР

проявляються найкраще.

3. Вперше показано, що використання додаткового барвника може

розширити область реєстрації спектра КР досліджуваного барвника по

спектрах ВКР-ХГ. Визначено принципи підбору додаткових барвників для

досягнення цієї мети.

4. Вперше показано, що ефект ВКР-ХГ може спостерігатись також в

однорідних зразках, розміщених в дифузно розсіювальній оболонці.

Встановлено, що ефективність цього явища зростає при зменшенні

відносного об‘єму області локалізації до активної області та збільшенні

інтенсивності накачування.

Практичне значення одержаних результатів.

Практичне значення роботи пов‘язане із розширенням інформації щодо

протікання і взаємодії ефектів ВКР та ХГ в багатократно розсіювальних

середовищах та розширенням можливостей використання ефекту ВКР-ХГ в

спектроскопії КР світла.

Особистий внесок здобувача - Виготовлення та підготовка зразків для

експериментів, участь в проведені експериментів, обробка даних та

проведення розрахунків для експериментальної частини дисертаційної

роботи, участь в обговоренні та інтерпретації експериментальних

результатів, а також у написанні наукових статей і тез доповідей. В роботах

[1-6] дисертанткою особисто були отриманні коливальні спектри барвників з

їх спектрів ВКР-ХГ.

В роботі [1] на основі розкладу на елементарні компоненти

дисертанткою було доведено більшу структурованість спектра КР родаміна

6Ж, отриманого із його ВКР-ХГ в везикулярній плівці, порівняно із

аналогічним спектром отриманого відомим методом SERRS (surface enhanced

resonant Raman scattering).

9

В роботі [2] дисертанткою було проведено дослідження впливу

перепоглинання та перевипромінювання випромінювання ХГ на прояв ВКР,

встановлено залежності інтенсивності смуг ХГ від інтенсивності

накачування.

Для експериментів в роботах [3-6] дисертанткою були виготовлені

зразки та приймалась участь у експерименті.

В роботах [3-5] дисертанткою було оброблено та проаналізовано

експериментальні дані, побудовано залежності спектрів ВКР-ХГ барвників та

їх сумішей в везикулярних плівках від інтенсивності накачування та

відносної концентрації барвників.

Для роботи [6] дисертанткою було оброблено та проаналізовано

експериментальні дані для об‘ємних однорідних зразків вкритих

розсіювальною оболонкою.

В роботі [7] дисертанткою було оброблено та проаналізовано

експериментальні дані з метою встановлення закономірностей виникнення

ліній ВКР в спектрах ВКР-ХГ.

Тези [8-24] були написані за участю дисертантки, по них особисто

дисертанткою були зроблені доповіді на семи конференціях.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на наукових

конференціях, а саме:

 12th International Young Scientists Conference ―Optics and High

Technology Material Science – SPO 2011‖ (Kyiv, October, 2011);

 9

th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes

and Intercalates (Kyiv, September, 2012);

 13th International Young Scientists Conference ―Optics and High

Technology Material Science – SPO 2012‖ (Kyiv, October, 2012);

 9

th International Conference ―Electronic Processes in Organic

Materials‖ (Lviv, May, 2013);

10

 International Conference on Coherent and Nonlinear

OpticsICONO/LAT-2013 (Moscow, Russia, June, 2013);

 6

th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers

(Sudak, Crimea, September, 2013);

 XXI International School-Seminar of Galyna Puchkovska

―Spectroscopy of Molecules and Crystals‖ (Beregove, Crimea, September, 2013);

 14th International Young Scientists Conference ―Optics and High

Technology Material Science – SPO 2013‖ (Kyiv, October, 2013);

 15th International Young Scientists Conference ―Optics and High

Technology Material Science – SPO 2014‖ (Kyiv, October, 2014).

Публікації.

За матеріалами дисертації опубліковано 24 наукові праці, з яких 6

статей [1-6] – у наукових фахових виданнях, 1 стаття [7] – у електроній

бібліотеці, 17 [8-24] – у тезах конференцій.

Структура і об’єм дисертації

Дисертаційна робота складається із вступу, п‘яти розділів, загальних

висновків, списку використаних літературних джерел та додатку. Загальний

об‘єм дисертації становить 128 сторінок, 62 рисунки та список літератури із

123 найменуваннями.

ВИСНОВКИ

Свідченнямвзаємодіїхаотичноїгенераціїтавимушеного

комбінаційногорозсіяннявБРСє

виникненнялінійВКРлишепіслявиникненняХГ

існуваннялінійВКРлишевмежахспектраХГ

пропорційністьінтенсивностілінійВКРіінтенсивностіХГна

частотілінії

належністьвсіхлінійВКРдопершихстоксовихкомпонент

різнихколиваньмолекул

ПоказанощовипромінюванняХГтаВКРвідбуваютьсянарізних

молекулахбарвникаЦедоводитьщоВКРорганічнихбарвниківв

багатократнорозсіювальнихсередовищахвідбуваєтьсяпоАСКРподібному

механізмуВКРзбуджуєтьсядвохкомпонентнимвипромінюваннямоднимз

якихєзовнішнєлазерневипромінюваннянакачуванняадругим

випромінюванняХГщовиникаєвзразкуДоведенийАСКРподібний

механізмозначаєщоелементарніпроцесивимушеноговипромінюваннята

ВКРрознесенівчасітапросторіщодозволяєвідкинутиіншийгіпотетичний

механізмрезонансногоВКРвякомуцідваефектиповиннівідбуватисяна

одніймолекуліодночасно

Наприкладідвохкомпонентнихплівокзсумішамиродаміназ

пірометеномтародамінаЖзпірометеномпоказанощовведення

додатковогобарвникавБРСдозволяєрозширитиспектральнийдіапазон

спостереженняВКРосновногобарвникащодаєможливістьрозширити

діапазонреєстраціїйогоколивальногоспектраізспектраВКРХГ

НаприкладіполіметеновогобарвникаНІСтародамінабуло

показанощоперепоглинаннявипромінюваннялюмінесценціїта

перевипромінюваннявбільшдовгохвильовуобластьможепризвестиякдо

погіршенняНІСтакідопокращенняпроявулінійВКРВзв‘язкуз

циміснуютьоптимальніумовиприякихефект

перепоглинанняперевипромінюваннясприяєнайкращомупроявуВКР



ПризбільшенніінтенсивностінакачуваннялініївспектріВКРХГз‘являютьсявчіткійпослідовностівідкороткохвильовихлінійдо

довгохвильовихЦяпослідовністьспричиненарозширеннямспектраХГв

довгохвильовуобластьпризбільшенніінтенсивностінакачування

НаприкладіорганічнихбарвниківРтапоказанощо

ефектВКРХГможеспостерігатисьтакожводноріднихзразкахрозміщених

вдифузнорозсіювальнійоболонціВстановленощоефективністьцього

явищазростаєпризменшеннівідносногооб‘ємуобластілокалізаціїХГдо

активноїобластітазбільшенніінтенсивностінакачування