

Одно- и двухфотонно возбужденная флуоресценция из жидкого аэрозоля. Зависимость от концентрации флуорофора при различных интенсивностях лазерного излучения

А.А. Землянов¹, В.А. Донченко², Ал.А. Землянов^{1,2}, Д.И. Кочетов¹,
Р.В. Рямбов²

¹ Институт оптики атмосферы СО РАН
634055, Томск, Россия, пл. Академика Зueva, 1

² Томский государственный университет
634050, Томск, Россия, пр. Ленина, 36, zaa@iao.ru, don@spti.tsu.ru, zempl1616@mail.ru,
tigerdencatc@yandex.ru, ryambovroman@mail.ru

Экспериментально изучена диаграмма направленности флуоресценции Родамина 6Ж из жидкого аэрозоля при варьировании концентрации флуорофора, облученного наносекундными лазерными импульсами с длиной волны 1,06 мкм. Обнаружена зависимость сигнала флуоресценции в направлении «назад» от концентрации молекул Р6Ж: с ростом концентрации флуорофора от 10^{-2} до 5% в растворе этанола наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции практически в два раза как при однофотонно-возбужденной флуоресценции, так и при двухфотонной. Сигнал флуоресценции растет с увеличением энергии накачки. При больших концентрациях красителя для однофотонно-возбужденной флуоресценции наблюдается практически насыщение сигнала с ростом энергии накачки. Для двухфотонной флуоресценции зависимость от энергии сохраняется и при больших концентрациях. Установлена зависимость формы диаграммы направленности излучения флуоресценции при различных концентрациях красителя и энергий накачки.

Ключевые слова: флуоресценция, жидко-капельный аэрозоль, лазерное излучение, наносекундный импульс; fluorescence, liquid-drop aerosol, laser radiation, nanosecond pulse.

Данная экспериментальная статья направлена на получение информации о диагностической способности метода флуоресцентной спектроскопии при лидарной схеме регистрации флуоресценции органических молекул, содержащихся в жидких каплях. Были исследованы зависимость флуоресцентного сигнала от концентрации флуорофора, содержащегося в каплях, и энергии воздействующего лазерного импульса. Важное значение для эффективности зондирования аэрозолей играет форма диаграммы направленности излучаемой из частиц флуоресцентной эмиссии. Ранее такая задача решалась теоретически и экспериментально для отдельных капель, содержащих флуорофор [1]. Было показано, что индикатриса неупругого рассеяния вытянута в направлении «назад» по отношению падающего излучения. В [2] экспериментально и теоретически исследовалась задача о влиянии поглощения на индикатрису неупругого рассеяния из отдельных аэрозольных частиц. Было установлено, что диаграмма направленности значительно вытягивается в направлении «назад» для флуорофора с большим коэффициентом поглощения. Таким образом, случай зондирования полидисперсного аэрозоля, содержащего флуоресцирующие примеси, лазерными импульсами с различной интенсивностью остается недостаточно изученным и требует своего рассмотрения.

Для проведения эксперимента была использована экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 1.

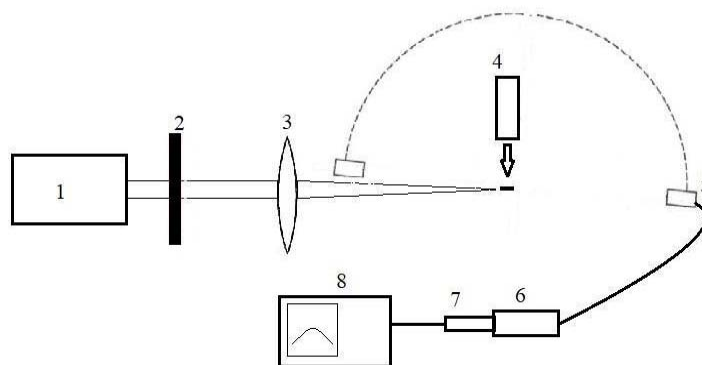


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: Nd:YAG — лазер (1,06 мкм, 0,53 мкм) (1); светофильтр ИКС-1 или СЗС-25 (2); линза (3); генератор аэрозоля (4); оптоволокно (5); монохроматор УМ-2 (6); ФЭУ-75 (7); осциллограф Agilent Technologies DSO6052A (8)

В эксперименте в качестве источника излучения использовался твердотельный лазер Lotis ТП с длиной волны генерации 1,06 и 0,53 мкм для красителя родамина 6Ж (Р6Ж). Излучение лазера проходило через светофильтр ИКС-1 для излучения с длиной волны 1,06 мкм и светофильтр СЗС-25 для излучения с длиной волны 0,53 мкм для аэрозоля с Р6Ж. Фильтры применялись для устранения излучения лампы накачки лазера. Излучение, пройдя объектив с фокусным расстоянием 40 см, направлялось в струю жидко-капельного аэрозоля с красителями Р6Ж. В работе в качестве генератора аэрозоля применялся ультразвуковой ингалятор «Муссон-1М», распыляющий аэрозоль со скоростью 0,4 мл/мин или $6 \cdot 10^{-18}$ мл/с. Радиус аэрозольной частицы составлял ≈ 5 мкм. Излучение флуоресценции с помощью световода, размещаемого под различными углами (5, 45, 90, 135, 175°), поступало на входную щель монохроматора УМ-2. Монохроматор использовался в качестве оптического фильтра и настраивался на длину волны максимума интенсивности флуоресценции раствора красителя Р6Ж определенной концентрации. После монохроматора излучение флуоресценции проходило через блок со светофильтрами ОС12 и ОС13 при возбуждении на длине волны 0,53 мкм, и СЗС-25 при возбуждении на длине волны 1,06 мкм при исследовании флуоресценции аэрозоля с Р6Ж. Излучение флуоресценции регистрировалось ФЭУ-79. Сигнал с ФЭУ регистрировался осциллографом Agilent Technologies DSO6052A.

На рис. 2 представлено полученное угловое распределение одно- и двухфотонно-возбужденной флуоресценции раствора красителя Р6Ж с концентрацией $10^{-3}\%$ в аэрозоле. Поскольку величину флуоресценции при 0 и 180° зарегистрировать было невозможно из-за особенностей экспериментальной установки, то соответствующие точки на диаграммах рис. 2 были получены методом аппроксимации.

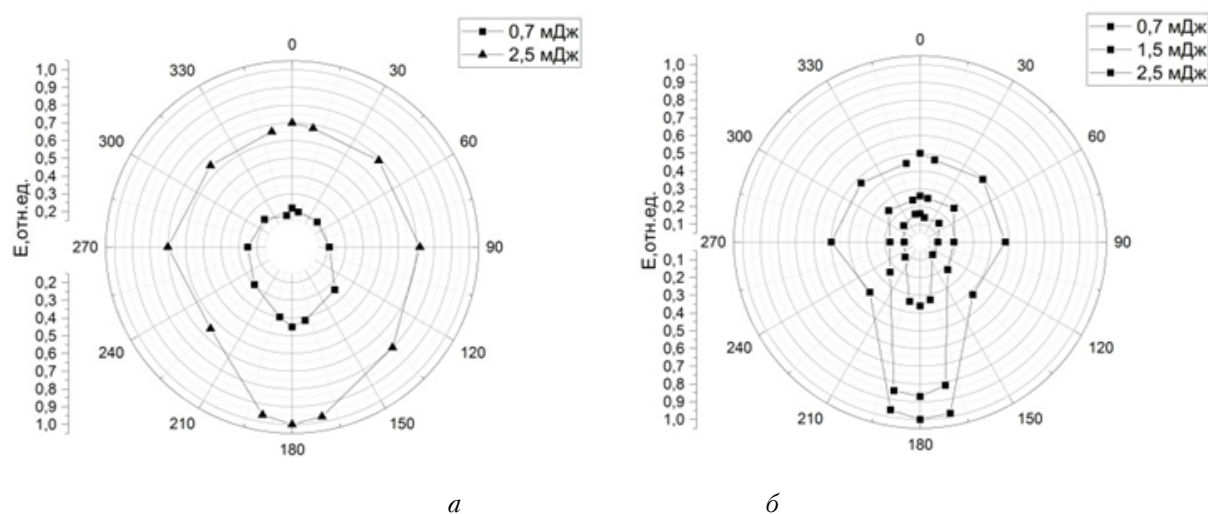


Рис. 2. Угловое распределение однофотонно- (а) и двухфотонно- (б) возбужденной флуоресценции раствора красителя Р6Ж с концентрацией $10^{-3}\%$ в этанольном аэрозоле

На рис. 3-4 графически представлено влияние концентрации Р6Ж в растворе на энергию обратного отклика.

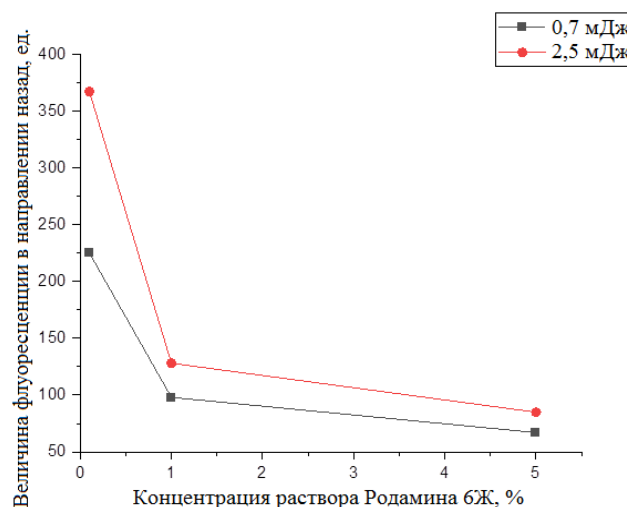


Рис. 3. Зависимость сигнала однофотонно-возбужденной флуоресценции от струи аэрозоля в направлении назад от концентрации раствора

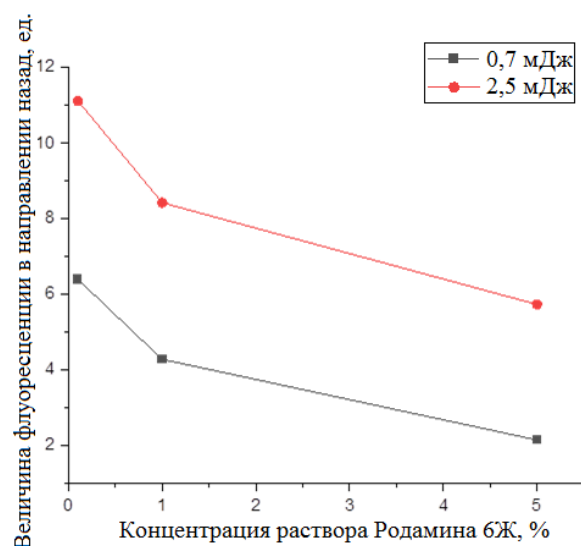


Рис. 4. Зависимость сигнала двухфотонно-возбужденной флуоресценции от струи аэрозоля в направлении назад от концентрации раствора

На основе полученных экспериментальных данных была проанализирована зависимость формы диаграммы направленности флуоресценции Р6Ж (отношение интенсивности в направлении «назад» к интенсивности в направлении «вперед») от концентрации молекул в растворителе — этиловом спирте — при различных энергиях накачки. Было установлено, что в полидисперсном аэрозоле с флуорофором также как и для отдельных капель существенна асимметрия индикатрисы рассеяния — ее вытянутость в направлении «назад» начиная с $10^{-3}\%$ концентрации.

Наблюдается падение фактора асимметрии вплоть до концентрации 0,1%, а затем рост при больших концентрациях. При малых долях концентрации 10^{-3} – $10^{-2}\%$ фактор асимметрии соответственно равен 2,75–2,3 для двухфотонной флуоресценции и примерно равен 1,5 для однофотонной. Для значений энергии накачки 0,7 и 2,5 мДж он практически один и тот же.

Для отношения сигналов флуоресценции «назад - вбок на 90° » ситуация следующая. Для меньшей энергии отношение растет от 3,5 до 4,5, а для энергии 2,5 мДж — сначала падает с 3 до 2, а затем растет с 2 до 2,5. Что касается однофотонной флуоресценции, то здесь не наблюдается монотонного участка зависимости от концентрации флуорофора. Это связано с особенностями процесса флуоресценции в каплях при однофотонном и двухфотонном характере возбуждения.

Информация о форме индикатрисы является полезной с точки зрения построения простой фактической модели фотопроцессов в капле-микрорезонаторе. В условиях двухфотонно-возбужденной флуоресценции происходит сильная локализация энергии в заднем фокусе капли. Это можно рассматривать как появление точечного источника неупругого излучения в фокусе вблизи отражающей свет задней поверхности капли.

Простейшей моделью излучения в направлении «назад» является модель излучения точечного облучателя в фокусе параболического зеркала. При таком рассмотрении для этого случая возбуждения флуоресценции внутри капли формируется отраженная от задней поверхности слаборасходящаяся световая волна с амплитудой, которая зависит от коэффициента поглощения неупругого излучения. Известно, что с ростом концентрации молекул флуорофора наступает эффект реабсорбции, когда спектральный контур поглощения флуорофора начинает перекрываться контуром излучения. Модель точечного источника флуоресценции позволяет оценить влияние эффекта реабсорбции на интенсивность обратного рассеяния капель. Эта интенсивность формируется отраженным от задней поверхности и направленным назад флуоресцирующим излучением. Интенсивность этого излучения внутри капли будет пропорциональна $\exp(-2\alpha_n l)$, где $l = 2r_0$, r_0 — радиус капли, α_n — коэффициент самопоглощения молекул флуорофора. Из эксперимента следует, что интенсивность сигнала обратного рассеяния падает почти в 2 раза с увеличением концентрации флуорофора. Это означает, что при $l = 10^{-3}$ см $\alpha_n = 3,5 \cdot 10^2$ см $^{-1}$.

Для однофотонно-возбужденной флуоресценции необходимо рассматривать модель излучения молекул внутри капель на основе приближения геометрической оптики либо метода дискретных диполей [3]. В рамках рассмотрения проблемы зависимости сигнала флуоресценции от концентрации флуорофора необходимо отметить результат [4], где был установлен эффект насыщения сигнала с увеличением концентрации.

Таким образом в полидисперсном аэрозоле сигнал как однофотонно-, так и двухфотонно-возбужденной флуоресценции из флуорофора, растворенного в каплях, характеризуется менее ярко выраженной анизотропией диаграммы направленности эмиссии. Это отличает его от соответствующего сигнала от одиночных капель, где эти отношения выше. Падение сигнала с ростом концентрации флуорофора связано с самопоглощением неупругого излучения в каплях. Последующий рост обусловлен особенностями фотоэффектов при высоких концентрациях молекул флуорофора и высокими интенсивностями накачки.

Благодарности. Работа выполнена в рамках госзадания ИОА СО РАН.

Список литературы

1. Hill S.C., Pan Y., Holler S., Chang R.K. Enhanced backward-directed multiphoton-excited fluorescence from dielectric microcavities // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85, Is. 1. P. 54–57.
1. Кочелав Е.А., Волчек А.О., Сидоренко В.Н. Исследование зависимости индикатрисы флуоресценции частицы биоаэрозоля: моделирование и эксперимент // Оптический журнал. 2012. Т. 79, № 6. С. 10-19.
2. Velesco N. and Schweiger G. Geometrical optics calculation of inelastic scattering on large particles // Appl. Opt. 1999. V. 38, Is. 6. P. 1046–1052.
3. Hill S.C., Pinnick R.G., Niles S., Fell N.F., Yong-Le Pan Jr., Bottiger J., Bronk B.V., Holler S., Chang R.K. Fluorescence from airborne microparticles: dependence on size, concentration of fluorophores, and illumination intensity // Appl. Opt. 2001. V. 40, N 18. P. 3005–3013.

A.A. Zemlyanov, V.A. Donchenko, Al.A. Zemlyanov, D.I. Kochetov, R.V. Ryamov. **Single- and two-photon excited fluorescence of liquid aerosol. Dependence on fluorophore concentration at different laser intensities.**

The fluorescence pattern of rhodamine 6G from a liquid aerosol was studied experimentally with varying concentration of the fluorophore irradiated by nanosecond laser pulses with a wavelength of 1.06 μm . A dependence of the fluorescence signal in the “backward” direction on the concentration of R6G molecules was found: with an increase in the fluorophore concentration from 10–2% to 5% in an ethanol solution, a decrease in the fluorescence intensity by almost two times is observed for both single-photon-excited fluorescence and two-photon fluorescence. The fluorescence signal increases with increasing pump energy. At high dye concentrations, signal saturation with increasing pump energy is observed for single-photon excited fluorescence. For two-photon fluorescence, the energy dependence is preserved even at high concentrations. The dependence of the fluorescence radiation pattern shape at different dye concentrations and pump energies is established.