

07;12

## Комбинационное рассеяние света в конденсированных средах, помещенных в фотонные ловушки

© А.П. Гончаров,<sup>1</sup> В.С. Горелик,<sup>2</sup> А.В. Кравцов<sup>1</sup><sup>1</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия<sup>2</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

e-mail: goncharovs1985@mail.ru; gorelik@sci.lebedev.ru; krawtsow@mail.ru

(Поступило в Редакцию 30 ноября 2006 г.)

Разработан новый тип резонаторных кювет (фотонных ловушек), позволяющий осуществить режим комбинационной опалесценции, т.е. условий, при которых на выходе из кювет наблюдается существенное возрастание относительной интенсивности комбинационного рассеяния в сравнении с интенсивностью возбуждающей линии. Исследованы спектры комбинационного рассеяния ряда органических и неорганических соединений, помещенных в фотонные ловушки, при импульсно-периодическом возбуждении лазером на парах меди.

PACS: 42.62.Fi

### Введение

Комбинационное рассеяние (КР) света было открыто Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом в 1928 г. (при исследовании рассеяния света в кристаллах) и одновременно Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном (при исследовании в жидкостях). В ранних экспериментах по КР света изучались главным образом материалы, прозрачные для возбуждающего и рассеянного излучений. В дисперсных (сильно рассеивающих) средах интенсивность рассеяния на несмещенной частоте была настолько велика, что наблюдать слабый сигнал КР было практически невозможно. В последнее время спектроскопия КР света превратилась в один из наиболее мощных и широко используемых методов для изучения состава и строения веществ. Это явилось следствием доступности лазеров в качестве источников возбуждения и высокочувствительных спектрометров, позволяющих регистрировать малоинтенсивные спектры рассеянного света. Следует отметить, что несмотря на большие успехи современной лазерной спектроскопии КР до сих пор остаются трудности, связанные с оптимизацией лазерного источника света, а также с методами увеличения эффективности преобразования возбужденного излучения в сигнал КР. Это, в частности, относится к ультрадисперсным средам, характеризующимся сильным рассеянием возбуждающего излучения на несмещенной частоте [1].

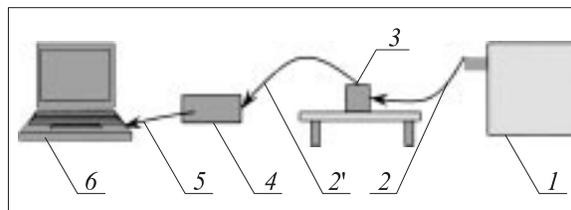
Следует отметить, что эффективное сечение КР в молекулярных средах чрезвычайно мало ( $\sim 10^{-28}$  см<sup>2</sup>). Таким образом, для надежной регистрации спектров КР необходимо использовать источники возбуждения, характеризующиеся высокой плотностью мощности излучения. В работах [1,2] было показано, что весьма эффективными для регистрации спектров КР в таких

средах являются импульсно-периодические лазеры на парах металлов, в частности, лазер на парах меди.

В данной работе ставилась задача разработки методов регистрации спектров КР органических и неорганических ультрадисперсных соединений, основанных на использовании новых типов эффективных резонаторных кювет, позволяющих повысить интенсивность КР по отношению к интенсивности возбуждающего излучения.

### Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В качестве источника возбуждения использовался лазер на парах меди (1), генерирующий излучение в видимой области спектра с длинами волн 510.6 и 578.2 nm. Генерация осуществлялась в монохроматическом режиме ( $\lambda = 510.6$  nm); при этом желтая линия ( $\lambda = 578.2$  nm) была подавлена фильтром. Возбуждающее излучение лазера (1) с помощью световода (2) направлялось внутрь кюветы с образцом (3). Световод (2) представлял собой оптическое волокно из полиэтилена диаметром 2 mm. Вторичное излучение входило в другой световод (2') диаметром 50  $\mu$ m, выполненный из кварца,

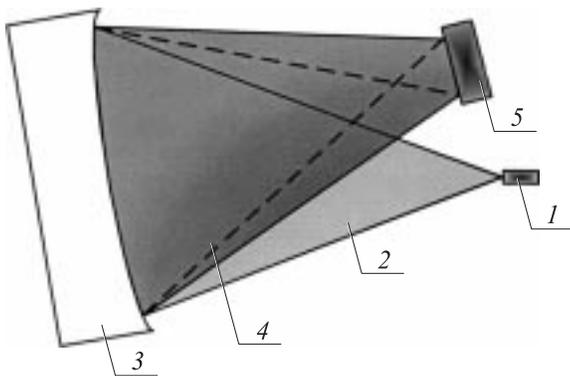


**Рис. 1.** Блок-схема экспериментальной установки: 1 — Лазер на парах меди; 2, 2' — световоды; 3 — фотонная ловушка с фильтром; 4 — миниспектрометр FSD8; 5 — USB-кабель; 6 — компьютер.

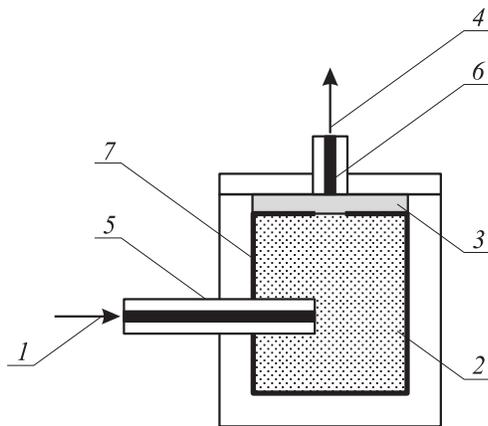
и направлялось к входной щели волоконно-оптического миниспектрометра (4). С миниспектрометра цифровая информация о спектре вторичного излучения посредством USB-кабеля (5) передавалась на компьютер (6).

Оптическая схема миниспектрометра FSD8 представлена на рис. 2. Входное отверстие (1), являющееся полированным торцом оптоволокна, находилось в фокальной плоскости сферической дифракционной решетки (3). Вогнутая дифракционная решетка разлагала световой сигнал на монохроматические составляющие и создавала в своей фокальной плоскости изображение спектра. В этой фокальной плоскости был установлен оптический датчик с линейно расположенными светочувствительными элементами (пикселями) (5). Спектральное разрешение миниспектрометра составляло 0.5 nm.

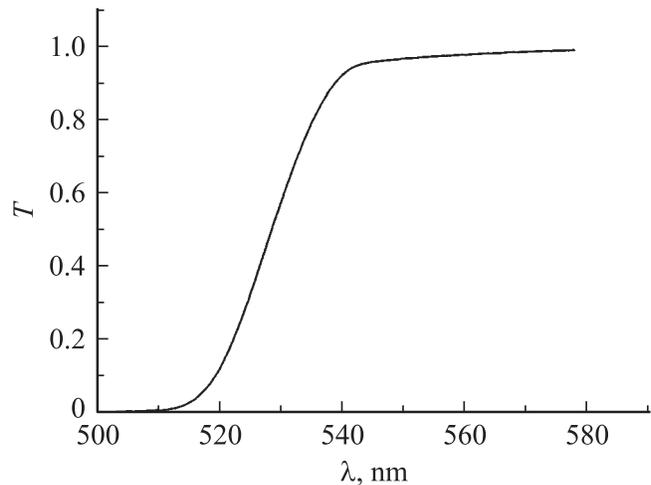
Для определения исследований были разработаны специальные кюветы — фотонные ловушки, т. е. кюветы, в которых свет претерпевает многократное отражение и рассеяние (рис. 3). Идея использования фотонных



**Рис. 2.** Оптическая схема миниспектрометра FSD8: 1 — входная щель; 2 — исследуемое излучение; 3 — сферическая дифракционная решетка; 4 — спектральный состав; 5 — плоскость оптического датчика.



**Рис. 3.** Устройство кюветы — фотонной ловушки: 1 — возбуждающее излучение; 2 — исследуемое вещество; 3 — абсорбционный светофильтр; 4 — вторичное излучение; 5 — входной световод; 6 — выходной световод; 7 — отражающий экран.



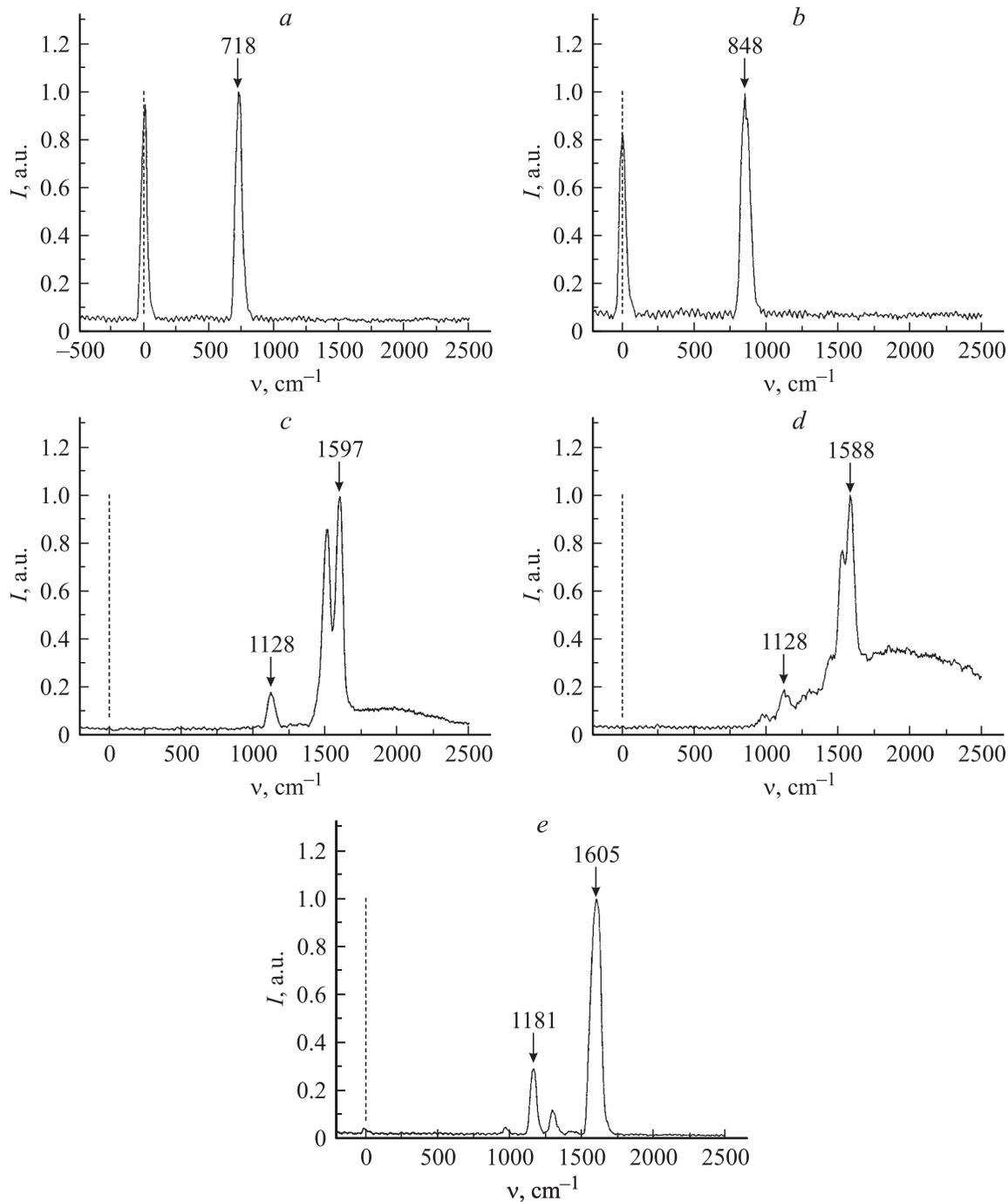
**Рис. 4.** Зависимость коэффициента пропускания светофильтра OG-1 от длины волны.

ловушек состоит в том, что значительная доля падающего света, попадая в ловушку, переходит во вторичное излучение. В процессе эксперимента использовалась фотонная ловушка, выполненная из второпласта. В корпусе фотонной ловушки была вырезана цилиндрическая полость, являющаяся рабочим объемом и заполняемая исследуемым веществом. Внутри полости помещался отражающий экран (7) из алюминиевой фольги, плотно прилегающий к поверхности фторопласта. В такой ловушке возбуждающее излучение (1) по входному световоду (5) попадало в среду (2). Сверху в кювету вставлялся выходной световод (6), при помощи которого вторичное излучение (4) снималось и направлялось в миниспектрометр. Расстояние между торцами входного и выходного световодов составляло 1 см. Сверху в корпус кюветы при необходимости дополнительного повышения контраста КР вставлялся абсорбционный светофильтр OG-1 (3) толщиной 2 mm. Зависимость коэффициента пропускания светофильтра OG-1 ( $T$ ) от длины волны представлена на рис. 4. Использование светофильтров OG-1 позволило уменьшить интенсивность возбуждающей линии лазера в спектре вторичного излучения в 100 раз при полном пропускании сигнала КР на расстояние  $800 \text{ cm}^{-1}$  от возбуждающей линии.

В работе исследовались размельченные порошки органических и неорганических веществ:  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (РОРОР),  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$  (РРО),  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})_2$  (стильбен). Для получения спектров вторичного излучения исследуемые вещества помещались в фотонные ловушки.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 5 представлены спектры вторичного излучения неорганических и органических веществ ( $\text{KIO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , РОРОР, РРО, стильбен), находящихся в уль-

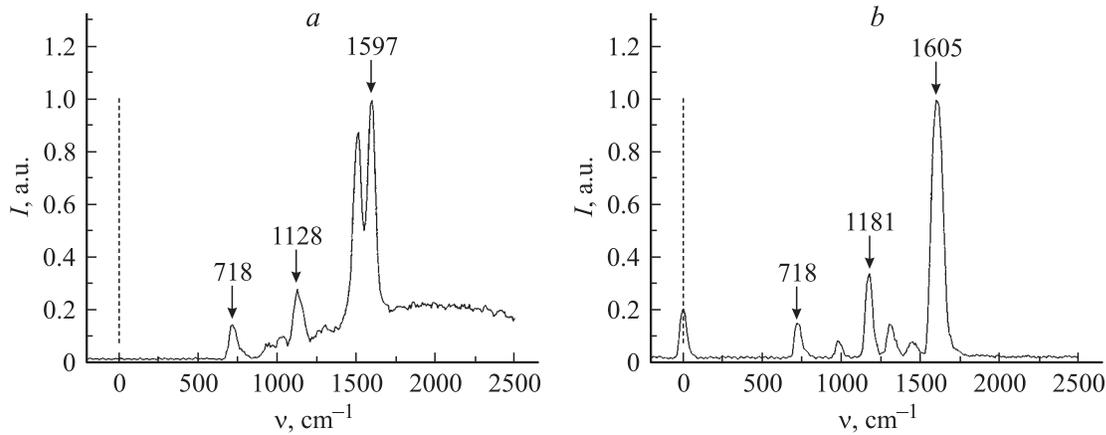


**Рис. 5.** Спектры вторичного излучения органических и неорганических соединений, находящихся в ультрадисперсной форме: *a* —  $\text{KIO}_3$ , *b* —  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , *c* — POPOP, *d* — PPO, *e* — стилибен; пунктир — положение возбуждающей линии.

традисперсной форме, при возбуждении лазером на парах меди ( $\lambda = 510.6 \text{ nm}$ ). При этом для дополнительного повышения контраста КР использовался светофильтр OG-1. На этих спектрах линии КР обозначены стрелками, а положение возбуждающей линии — пунктиром. При этом интенсивность КР в спектрах вторичного излучения в случае неорганических соединений была сравнима с интенсивностью возбуждающей линии

лазера; в случае органических соединений при используемых условиях регистрации возбуждающая линия не проявлялась.

На рис. 6 приведены спектры КР смесей веществ: POPOP и  $\text{KIO}_3$  (рис. 6, *a*), а также стилибена и  $\text{KIO}_3$  (рис. 6, *b*). На этих спектрах обнаруживаются линии КР, соответствующие спектрам компонентов, присутствующих в смеси (рис. 5).



**Рис. 6.** Спектры вторичного излучения смеси веществ: *a* —  $\text{KIO}_3 + \text{POPOP}$ , *b* —  $\text{KIO}_3 + \text{стильбен}$ , пунктир — положение возбуждающей линии.

Отношение интенсивности КР  $I_{\text{CS}}$  в спектре вторичного излучения к интенсивности возбуждающего излучения  $I_0$  в однородной среде записывается в виде

$$\frac{I_{\text{CS}}}{I_0} = \sigma N L \delta \Omega. \quad (1)$$

Здесь  $\sigma$  — эффективное сечение КР ( $\sigma \sim 10^{-28} \text{ cm}^2$ ),  $N$  — концентрация частиц,  $L$  — путь, пройденный фотоном возбуждающего излучения в веществе,  $\delta \Omega$  — телесный угол, в котором анализируется исследуемое излучение (угол сбора). Таким образом, при исследовании веществ в обычных кюветках длиной  $\sim 1 \text{ cm}$  отношение интенсивности КР  $I_{\text{CS}}$  в спектре вторичного излучения к интенсивности возбуждающего излучения  $I_0$  при концентрации частиц  $N \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  и угле сбора рассеянного излучения  $\delta \Omega \approx 1 \text{ sr}$  составляет

$$\frac{I_{\text{CS}}}{I_0} \approx 10^{-6}. \quad (2)$$

Таким образом, на выходе из кюветы с однородной средой интенсивность КР в миллион раз слабее интенсивности возбуждающего излучения.

Для определения пути, который проходит фотон возбуждающего излучения в ультрадисперсной среде, было использовано приближение броунова движения. Модель броунова движения обычно применяется для описания хаотического теплового движения мельчайших частиц в жидкости [3]. В данной работе в качестве броуновской частицы рассматриваются фотоны, траектории которых в ультрадисперсной среде формируются в результате многократного рассеяния на неоднородностях среды. В качестве длины свободного пробега  $\Delta x_i = \Delta x$  фотона используется характерный размер оптических неоднородностей в ультрадисперсной среде. Полагая, что за некоторый промежуток времени  $\Delta t_i = \Delta t$  фотон проходит расстояние  $\Delta x$  в произвольном направлении, можно записать значение квадрата окончательного удаления ( $l^2$ ) фотона

от исходного положения за  $n$  промежутков времени  $\Delta t$ :

$$l^2 = \sum_{i=1}^n (\Delta x_i^2) + \sum_{i=2}^n (2\Delta x_i l_{i-1} \cos \alpha_i), \quad (3)$$

где  $l_i$  — полное перемещение фотона за  $i$  промежутков времени  $\Delta t_i$ ,  $\alpha_i$  — угол между  $\Delta x_i$  и продолжением  $l_{i-1}$ . Учитывая, что фотон проходит за определенный промежуток времени  $\Delta t$  приблизительно одинаковое расстояние  $\Delta x$  (длина свободного пробега) в произвольном направлении и что  $\cos \alpha_i$  равновероятно может иметь как положительный, так и отрицательный знак, поскольку значения углов  $\alpha_i$  равновероятны, получим для среднего значения квадрата окончательного удаления ( $\bar{l}^2$ ):

$$\bar{l}^2 = n(\Delta x)^2. \quad (4)$$

Обозначим через  $t$  время, в течение которого произошло  $n$  перемещений  $\Delta x$ , измеренных через промежутки времени  $\Delta t$ , тогда

$$n = \frac{t}{\Delta t}, \quad \bar{l}^2 = \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} t. \quad (5)$$

Отсюда получаем для перемещения  $l_0 = \sqrt{\bar{l}^2}$  фотона за время  $t$

$$l_0 = \sqrt{\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}} \sqrt{t}. \quad (6)$$

При этом перемещение  $l_0$  с одинаковой вероятностью может иметь любое направление в пространстве.

Таким образом, при рассмотрении данной модели можно полагать, что фотон, находившийся в начальный момент времени в определенной точке, через  $t$  секунд окажется вблизи поверхности шара радиусом  $R = l_0$ :

$$R = \sqrt{\frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}} \sqrt{t}. \quad (7)$$

Отсюда путь, пройденный фотоном в веществе, равен

$$L = tc = \frac{R^2 \Delta t}{(\Delta x)^2} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{R^2}{\Delta x}, \quad (8)$$

где  $c$  — скорость света в веществе.

Для фотонной ловушки, используемой в эксперименте (рис. 3), расстояние между входным и выходным торцами световодов, т.е. перемещение фотона в фотонной ловушке, равнялось  $R = 1$  см. Длина свободного пробега фотона в ультрадисперсной среде может считаться сравнимой с размерами частиц, т.е.  $\Delta x \approx 10^{-4}$  см. Тогда полный путь, пройденный фотоном возбуждающего излучения в фотонной ловушке, равен  $L \approx 10^4$  см. В то же время при использовании фотонной ловушки телесный угол рассеянного излучения  $\delta\Omega \approx 4\pi$ . Такой выбор  $\delta\Omega$  обусловлен тем, что возбуждающее излучение, попадая в фотонную ловушку, многократно отражается от ее стенок и от поверхностей частиц ультрадисперсной среды.

Подставив полученные значения в (1), получим, что при пренебрежении поглощением света в фотонной ловушке интенсивность КР на выходе из ловушки удовлетворяет соотношению

$$\frac{I_{CS}}{I_0} \approx 10^{-1}. \quad (9)$$

Таким образом, в результате использования разработанной фотонной ловушки контрастность КР на выходе из кюветы для веществ, находящихся в ультрадисперсной форме, по сравнению с типовыми кюветами (см. формулу (2)) возрастает на пять порядков. При этом наблюдается комбинационная опалесценция, т.е. сигнал КР в спектре вторичного излучения оказывается сравнимым по интенсивности с возбуждающим излучением (рис. 5). Уменьшение интенсивности линий КР в случае неорганических соединений (рис. 5, *a, b*) объясняется большим размером поликристаллов, что приводит к увеличению длины свободного пробега и уменьшению общего пути света в фотонной ловушке (см. формулу (8)).

Из спектров КР неорганических соединений, представленных на рис. 5, *a, b* можно определить спектральный сдвиг линии КР (718 и 848  $\text{cm}^{-1}$ ) для иодата и бихромата калия соответственно.

В структуре исследованных органических веществ (стильбен, РРО, РОРОР) присутствует шестиатомная циклическая группа ( $C_6$ ). Стильбен и РРО имеют в своем составе две такие группы, РОРОР — три. Циклические группы в РРО и РОРОР соединены соответственно через одну и две группы  $C_3NO$ , а в стильбене — через две группы  $CH$ . Из спектров (рис. 5, *c, d, e*) хорошо видно, что форма главного максимума, сдвинутого от возбуждающей линии на наибольшее расстояние, по мере увеличения числа циклических групп переходит из одновёршинной в двухвёршинную.

Обнаружение в спектрах вторичного излучения смесей веществ (рис. 6) линий КР, соответствующих спектрам присутствующих в смеси компонентов, свидетельствует о возможности использования разработанной методики для идентификации веществ многокомпонентной смеси.

## Заключение

Таким образом, получено, что при использовании разработанных фотонных ловушек и волоконно-оптической техники в ультрадисперсных средах может быть реализован режим комбинационной опалесценции, состоящий в аномальном возрастании интенсивности КР в спектре вторичного излучения. Высокая эффективность преобразования возбуждающего излучения в сигнал КР объясняется большим значением полного пути, который фотон возбуждающего излучения проходит в ультрадисперсной среде, находящейся в фотонной ловушке. Это также позволяет наблюдать линии КР, находящиеся вблизи линии возбуждающего лазерного излучения.

Разработанный метод регистрации спектров КР открывает возможность для создания малогабаритных лазерных анализаторов химических соединений, необходимых для решения многих практических задач.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 05-02-16221; 06-02-081024-Bela.

## Список литературы

- [1] Горелик В.С., Рахматуллаев И.А. Комбинационные оптические процессы в ультрадисперсных средах при импульсно-периодическом лазерном возбуждении. Препринт ФИАН, 2004. 37 с.
- [2] Агальцов А.М., Горелик В.С., Мельник Н.Н. // Комбинационное рассеяние — 70 лет исследований. М.: ФИАН, 1998. С. 440–445.
- [3] Иоффе А.Ф. Основные представления современной физики. М.: Госиздат техн.-теор. лит., 1949. С. 44–53.