

Понижение порога вынужденного комбинационного рассеяния света в комбинационно-активных средах, введенных в поры глобулярного фотонного кристалла

Я. Альмохамед^{*1)}, Р. Бариль^{*1)}, А. И. Водчиц⁺, Ю. П. Войнов, В. С. Горелик²⁾, А. Д. Кудрявцева, В. А. Орлович⁺, Н. В. Чернега

**Moltech Anjou, Universite Angers/ CNRS UMR 6200, 49045 Angers, France*

Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

+ Институт физики им. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 13 января 2015 г.

После переработки 10 февраля 2015 г.

Сообщается о результатах экспериментального исследования характеристик вынужденного комбинационного рассеяния света в бензоле и сероуглероде, введенных в поры глобулярных фотонных кристаллов – опаловых матриц, сформированных из плотноупакованных шариков (глобул) аморфного кварца (кремнезема). Возбуждение спектров вынужденного комбинационного рассеяния осуществлялось гигантскими импульсами второй оптической гармоники (532 нм) лазера на алюмоиттриевом гранате. Регистрация спектров проводилась в направлении зеркального отражения от поверхности роста (111) глобулярного фотонного кристалла при различных углах (10° – 70°) падения лазерного излучения. Обнаружено, что при определенном угле зеркального отражения порог вынужденного комбинационного рассеяния резко (более чем на порядок) падает и в спектре появляются дополнительные стоксовы и антистоксовы комбинационные спутники. Наблюдаемый эффект резкого снижения порога вынужденного комбинационного рассеяния объясняется возрастанием спектральной плотности электромагнитного поля в приповерхностной области фотонного кристалла в результате приближения спектрального положения стоп-зоны фотонного кристалла к возбуждающей линии (532 нм) при изменении угла падения возбуждающего излучения на поверхность (111).

DOI: 10.7868/S0370274X15060016

В связи с появлением лазеров и развитием техники спектрального анализа метод комбинационного рассеяния света стал широко применяться [1–3] для характеристики молекулярных структур и установления частот колебаний атомов в различных типах молекул и кристаллов. Использование для решения такого рода задач спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) сталкивается с трудностями регистрации спектров СКР от малого количества вещества из-за чрезвычайно малого значения эффективного сечения СКР ($\sigma \sim 10^{-28}$ см²).

Увеличение эффективного сечения σ комбинационного рассеяния наблюдается для процессов резонансного комбинационного рассеяния (РКР), реализующихся при приближении частоты возбуждающего излучения к полосе поглощения молекулы или кристалла. Одним из препятствий для практическо-

го использования РКР является трудность плавной перестройки частоты лазерной генерации в коротковолновой области спектра (вблизи полос поглощения молекул и кристаллов), а также мешающий фон резонансной фотолюминесценции, сравнимый по интенсивности с резонансным комбинационным рассеянием.

Другая возможность повышения интенсивности спектров комбинационного рассеяния основана на использовании явления гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). При ГКР наблюдается аномальное возрастание эффективного сечения σ на отдельных молекулах при введении в анализируемое вещество наночастиц некоторых металлов (золота, серебра, платины и т.д.) [4–8]. Хотя эффект ГКР представляет большой интерес для расширения возможностей спектроскопии СКР, область его применения весьма ограничена в связи с трудностями введения регулярных моноразмерных наночастиц металлов в анализируемую среду, а также с изменением элек-

¹⁾Y. Almohamed, R. Barille

²⁾e-mail: gorelik@sci.lebedev.ru

тронного и колебательного спектров молекул вблизи поверхности металлов при ГКР.

Весьма перспективной для повышения интенсивности комбинационного рассеяния является реализация условий для наблюдения вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) в комбинационно-активных средах [9–12]. Такой эффект наблюдается в том случае, когда в качестве возбуждающего излучения используются квазимонохроматические лазерные импульсы большой мощности (так называемые гигантские импульсы) наносекундной или пикосекундной длительности. При достижении порога ВКР происходит “возгорание” одного или нескольких комбинационных спутников. При этом интенсивность ВКР-спутников оказывается сравнимой с интенсивностью накачки, что позволяет сравнительно легко регистрировать такого рода спектры и проводить характеризацию соответствующих комбинационно-активных структур. Однако порог для наблюдения ВКР, как правило, оказывается достаточно высоким (более 100 МВт/см²). Это затрудняет использование метода ВКР для проведения анализа небольшого количества комбинационно-активных соединений. Основные исследования ВКР до сих пор проводились в длинных кюветах для большого объема анализируемой среды.

Одним из способов понижения порога ВКР является использование сред с пространственной модуляцией оптических характеристик на масштабе, соизмеримом с длиной волны излучения накачки, – так называемых фотонных кристаллов (ФК) [13–18]. Характерным свойством ФК является существование в их спектре запрещенных зон – спектральных областей, для которых присутствие электромагнитных волн в объеме кристалла запрещено. В трехмерных фотонных кристаллах реализуются так называемые стоп-зоны – области запрещенных частот для заданных кристаллографических направлений. В работах [19–23] было показано, что вблизи края стоп-зоны фотонного кристалла аномально возрастает плотность фотонных состояний и резко падает групповая скорость электромагнитной волны. Это приводит к возрастанию спектральной плотности энергии электромагнитного излучения в данной области спектра. Соответственно если частоты возбуждающего излучения или комбинационного рассеяния приближаются к краю запрещенной зоны (стоп-зоны), теория предсказывает резкое увеличение вероятности процессов СКР, а также понижение порогов для наблюдения различных нелинейно-оптических процессов, включая ВКР. В результате численного моделирования для одномерного фотонного кристалла бы-

ло предсказано возрастание коэффициента усиления ВКР почти на порядок. Аналогичные одномерные структуры могут быть использованы для повышения эффективности генерации антистоксовой компоненты ВКР, интенсивность которой в обычных условиях существенно ниже интенсивности соответствующей стоксовой компоненты. В работе [24] было показано, что в двумерных и трехмерных фотонных кристаллах эффект резкого возрастания спектральной плотности энергии электромагнитного поля вблизи поверхности фотонного кристалла имеет место в том случае, когда частота электромагнитной волны попадает непосредственно в область стоп-зоны.

Высокая локализация электромагнитного поля в наноструктурированных, а также в разупорядоченных объектах приводит к значительному увеличению эффективности взаимодействия электромагнитного излучения с веществом по сравнению с обычными средами. Это вызывает существенное возрастание эффективности известных нелинейно-оптических процессов, а также открывает возможность для наблюдения новых нелинейных эффектов в таких средах. В частности, в работе [25] было установлено, что при определенных условиях наблюдается аномальное возрастание эффективности локального преобразования возбуждающего излучения в третью оптическую гармонику в приповерхностном слое трехмерного фотонного кристалла.

Исследования ВКР в глобулярных фотонных кристаллах (ГФК), созданных на основе опаловых матриц из диоксида кремния и пропитанных молекулярными жидкостями, с использованием в качестве возбуждающего излучения пикосекундных и наносекундных лазерных импульсов большой интенсивности проводились ранее в работах [26, 27]. При этом они осуществлялись лишь для геометрий рассеяния “вперед” (0-градусное рассеяние) или “назад” (180-градусное рассеяние) без точного согласования спектрального положения соответствующей стоп-зоны и значения длины волны линии возбуждающего излучения. В результате было обнаружено понижение порога ВКР по сравнению с однородными молекулярными средами, но не было достигнуто точное совпадение спектрального положения возбуждающей линии с положением соответствующей стоп-зоны.

Задача настоящей работы состояла в установлении закономерностей снижения порога ВКР в молекулярных жидкостях, введенных в поры глобулярных фотонных кристаллов – опаловых матриц, при изменении геометрии эксперимента с обеспечением плавной перестройки спектрального положения стоп-зоны глобулярного фотонного кристалла путем

варьирования углов падения возбуждающего излучения на поверхность (111) ГФК и отражения ВКР-излучения от этой поверхности.

В качестве образцов ГФК нами использовались опаловые матрицы с диаметром глобул оксида кремния, близким к 270 нм. Дисперсия по размерам глобул составляла около 5%. Объемные опаловые матрицы были выращены методом медленной кристаллизации монодисперсного коллоидного раствора глобул $\alpha\text{-SiO}_2$, синтезированных модифицированным методом Штебера [28, 29]. Полученный осадок после сушки на воздухе отжигался при 125 °С в течение одного часа, а затем при 750 °С в течение двух часов. Исходная пластина опаловой матрицы имела размеры $5 \times 5 \times 4 \text{ мм}^3$. Плоскость (111) гранцентрированной кубической решетки ГФК соответствовала поверхности естественного роста фотонного кристалла и характеризовалась отсутствием видимых дефектов на масштабе, сравнимом с пятном лазерного излучения на поверхности образца. В поры ГФК вводились бензол или сероуглерод путем длительной пропитки исходного кристалла в соответствующей жидкости в замкнутом объеме.

При указанном диаметре глобул спектральное положение стоп-зоны в исследуемых ГФК соответствовало видимой области спектра. Оценка значения длины волны, отвечающего центру стоп-зоны для направления [111], может быть проведена с помощью известного соотношения [17]:

$$\lambda_s = 2a\sqrt{n_{ef}^2 - \sin^2 \theta}, \quad (1)$$

где $a = \sqrt{\frac{2}{3}}D$ – период кристаллической решетки в направлении [111] ГФК; D – диаметр глобул диоксида кремния; эффективный показатель преломления ГФК

$$n_{ef} = \sqrt{n_1^2 \eta + n_2^2 (1 - \eta)}; \quad (2)$$

n_1 – показатель преломления глобул из диоксида кремния; n_2 – показатель преломления инфильтрованной в поры опаловой матрицы жидкости (бензола или сероуглерода); $\eta = 0.74$ – объемная доля оксида кремния в опаловой матрице. Для характеристики используемых ГФК были исследованы спектры зеркального отражения широкополосного излучения от их поверхности (111) при различных углах отражения в диапазоне от 10° до 70°. Схема угловых измерений аналогична использованной в работе [26] (см. рис. 6 в этой работе). Наблюдаемые в полученных спектрах полосы (см. рис. 1) соответствовали спектральным положениям стоп-зон ГФК при различных углах зеркального отражения. Как видно из

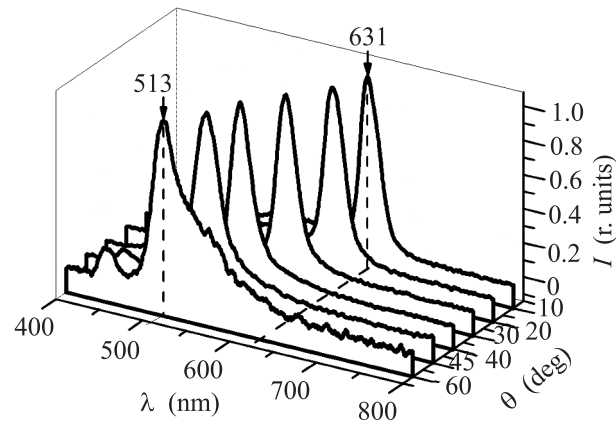


Рис. 1. Спектры зеркального отражения широкополосного излучения от поверхности (111) стоп-зоны ГФК, поры которого заполнены сероуглеродом, при различных углах падения

рис. 1, с увеличением угла зеркального отражения наблюдается сдвиг полосы отражения в коротковолновую область, что качественно согласуется с формулой (1). Рис. 2 иллюстрирует зависимость квадрата длины волны центров стоп-зон этого фотонного кристалла от квадрата синуса угла падения.

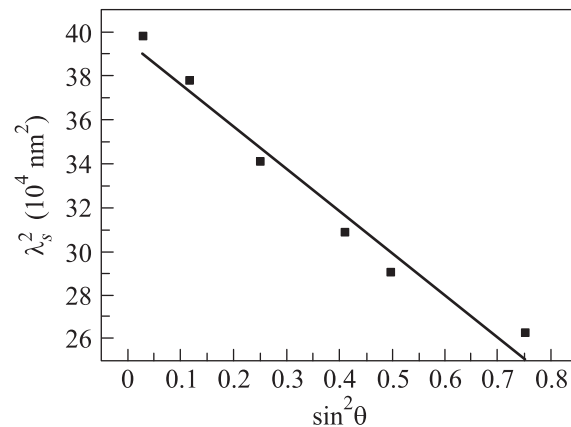


Рис. 2. Экспериментальная зависимость квадрата длины волны λ_s , соответствующей центру стоп-зоны ГФК, от квадрата синуса угла падения для опаловой матрицы, заполненной сероуглеродом

Как видно из рис. 2, наблюдаемая экспериментальная зависимость носит линейный характер, что свидетельствует о правомерности использования соотношения (1), полученного в приближении одномерной модели фотонного кристалла, для оценки спектрального положения стоп-зоны исследуемых ГФК при отражении излучения от поверхности (111). Экспериментальная зависимость квадрата длины волны, соответствующей центру стоп-зоны, от квадрата си-

нуса угла падения, приведенная на рис. 2, позволяет определить значение n_{ef} . Для синтетической опаловой матрицы, инфильтрованной сероуглеродом, оно оказалось равным 1.432. Это значение находится в хорошем согласии с величиной $n_{ef} = 1.434$, вычисленной с помощью выражения (2).

Принципиальная схема установки для наблюдения спектров ВКР в жидкостях, инфильтрованных в поры ГФК, представлена на рис. 3. Возбуждение

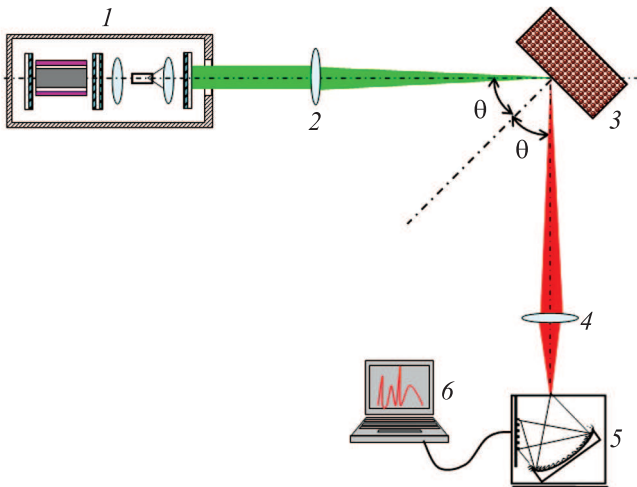


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для возбуждения ВКР в жидкостях, введенных в поры фотонного кристалла: 1 – лазер, 2 – линза, фокусирующая излучение на образец, 3 – образец, 4 – линза, фокусирующая отраженное излучение на щель спектрометра, 5 – спектрометр, 6 – компьютер

ВКР осуществлялось с помощью второй оптической гармоники (532 нм) лазера YAG:Nd^{3+} (1), генерируемой в виде импульсов длительностью 10 нс с энергией в каждом импульсе 7 мДж, следующих с частотой повторения 10 Гц.

Возбуждающее лазерное излучение фокусировалось с помощью линзы 2 на образец 3. Спектральный состав излучения, зеркально отраженного от поверхности (111) ГФК, регистрировался с помощью спектрометра типа Ocean Optics 5 и компьютера 6. Измерения проводились для различных углов падения излучения на образец с использованием линз 2 с различными фокусными расстояниями (200 и 300 мм). Диаметр пятна лазерного излучения на поверхности образца составлял ~ 0.1 и 0.15 мм соответственно. При нормальном падении излучения на поверхность опаловых матриц (как ГФК, инфильтрованного сероуглеродом, так и образца, инфильтрованного бензолом) ВКР в направлениях “вперед” и “назад” при максимально возможных интенсивностях накачки не

возбуждалось. При фиксированном значении интенсивности накачки были зарегистрированы спектры зеркально отраженного от образца излучения для различных углов падения (10° – 70°). При возрастании угла падения θ возбуждающего излучения на поверхность (111) ГФК в соответствии с соотношением (1) спектральное положение стоп-зоны смещалось в сторону коротких длин волн. При определенном угле падения θ_s оно приближалось к значению частоты возбуждающего излучения. На рис. 4 показана динамика изменения спектрального распределения излучения в спектрах ВКР при изменении угла θ для опаловых матриц, заполненных бензолом и сероуглеродом.

Как видно из рис. 4а и б, при определенных (критических) углах падения θ_s (40° для бензола и 60° для сероуглерода) наблюдается резкое возрастание интенсивности ВКР. При этом в спектре возникает несколько стоксовых и один антистоксовый спутник. Максимальные интенсивности ВКР наблюдались в диапазоне углов $|\Delta\theta_s| = 2^\circ$. При удалении от критического угла θ_s интенсивность ВКР резко падала. Пороговое значение интенсивности накачки, соответствующее появлению в спектре излучения первой стоксовой компоненты в обоих кристаллах при угле, равном θ_s , составляло 0.09 ГВт/см² в бензоле и 0.07 ГВт/см² в сероуглероде. Расходимость пучка первой стоксовой компоненты ВКР была близка к расходимости возбуждающего излучения.

Максимальная эффективность преобразования излучения накачки в излучение ВКР по энергии для бензола составила 4% для угла 40° , а для сероуглерода – 9% для угла 60° .

На рис. 5а и б проведено сопоставление спектров ВКР, полученных в условиях критического угла отражения для ГФК, пропитанных бензолом и сероуглеродом (кривые 1), с соответствующими спектрами отражения широкополосного излучения от поверхности (111) обсуждаемых ГФК (кривые 2).

Как видно из этих рисунков, линия возбуждающего излучения находится в области соответствующей стоп-зоны (рис. 5б) или вблизи ее края (рис. 5а). Кроме того, первая стоксова компонента для бензола и антистоксова компонента для сероуглерода попадают непосредственно в область соответствующих стоп-зон. Согласно теории [24] в этих случаях следует ожидать аномального возрастания спектральной плотности эффективного электромагнитного поля на частоте возбуждающего излучения и на частотах ВКР. Это, в свою очередь, должно привести к возрастанию коэффициента усиления ВКР-

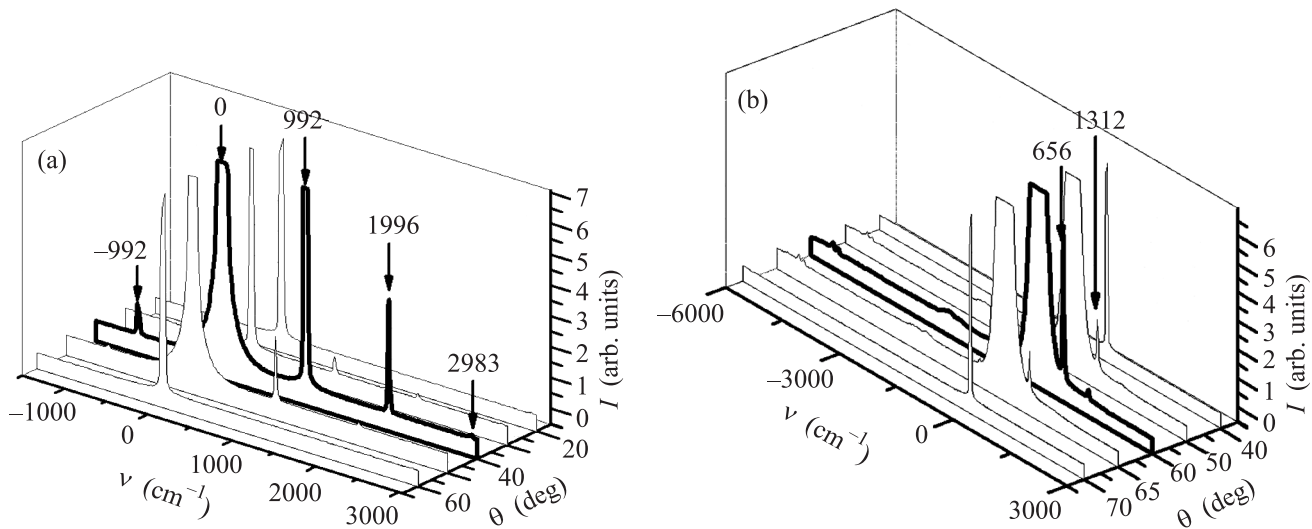


Рис. 4. Спектры ВКР в ГФК, заполненных бензолом (а) и сероуглеродом (б), при различных углах θ зеркального отражения от поверхности (111). Интенсивность накачки 0.12 ГВт/см^2 для бензола и 0.14 ГВт/см^2 для сероуглерода

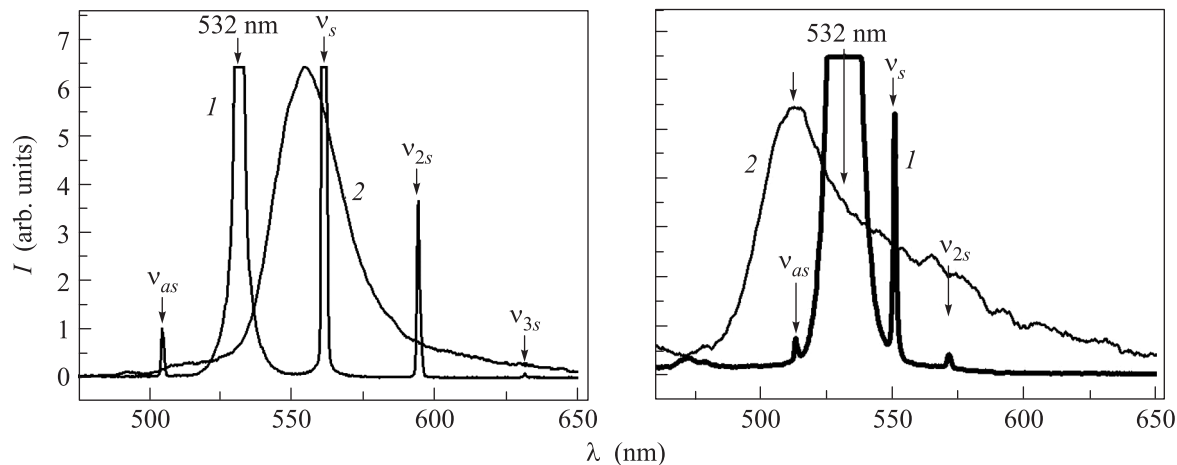


Рис. 5. Сравнение вида спектров ВКР в ГФК, пропитанном бензолом (а) и сероуглеродом (б) (кривые 1), со спектрами зеркального отражения широкополосного излучения от поверхности соответствующих опаловых матриц (кривые 2) при критическом угле зеркального отражения θ_s (40° для бензола и 60° для сероуглерода)

генерации и, соответственно, к понижению порога наблюдения ВКР.

Нами были выполнены дополнительные эксперименты по наблюдению ВКР в длинных кюветах, заполненных сероуглеродом и бензолом, при геометрии рассеяния “вперед”. При использовании в качестве активной среды сероуглерода при интенсивности накачки 70 МВт/см^2 первая стоксова компонента ВКР в направлении “вперед” появлялась в спектре излучения, прошедшего кювету длиной 10 см. Аналогичная ситуация имела место при возбуждении ВКР в длинной кювете с бензолом. Таким образом, возбуждение ВКР в однородных жидкостях при используемом режиме возбуждения оказывается

возможным лишь в длинных кюветах, т.е. при достаточно большом количестве исследуемого вещества. В случае ГФК, заполненного молекулярными жидкостями, при попадании частоты возбуждающего излучения в спектральную область стоп-зоны порог ВКР в ГФК, как показали проведенные эксперименты, существенно понижается по сравнению с порогом ВКР в однородных комбинационно-активных веществах. В частности, при интенсивности накачки 70 МВт/см^2 оказывается возможным наблюдение ВКР от тонкого приповерхностного слоя ГФК, пропитанного молекулярной жидкостью. С учетом площади фокусировки лазерного излучения (0.01 мм^2) и толщины слоя фотонного кристалла, в котором происходит ВКР

(100 мкм), а также коэффициента заполнения ГФК комбинационно-активной средой количество исследуемого вещества при этом должно составлять не более 1 мкг. Таким образом, в данном случае понижение порога ВКР составляет несколько порядков. Отметим, что весьма перспективным для реализации предлагаемого метода спектрального анализа предельно малых количеств комбинационно-активных веществ является использование для возбуждения ВКР лазерных импульсов пикосекундной (10–100 пс) длительности, характеризующихся высокой мощностью и малой энергией отдельных сверхкоротких импульсов, что обеспечивает неразрушающий режим спектрального анализа.

Таким образом, в данной работе предложен эффективный способ спектрального анализа малых количеств комбинационно-активных сред на основе введения таких сред в поры ГФК и наблюдения спектров ВКР при определенных геометриях отражения от поверхности ГФК, соответствующих критическому углу θ_s .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант # 14-02-90007-Бел_а) и БРФФИ (# Ф14Р-091).

1. A. F. Penna, A. S. Chaves, and S. P. S. Porto, *Sol. State Comm.* **19**, 491 (1976).
2. Ю. Н. Поливанов, *УФН* **126**, 185 (1970).
3. M. R. Philpott, *J. Chem. Phys.* **62**, 1812 (1975).
4. M. Moscovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
5. K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. I. S. Feld, *Chem. Phys.* **247**, 153 (1999).
6. N. G. Greeneltch, M. G. Blaber, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. C* **117**, 2554 (2013).
7. S. L. Kleiman, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, J. A. Dieringer, and R. P. Van Duyne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **55**, 21 (2013).
8. D. Cialla, A. Marz, R. Bohme, F. Theil, K. Weber, and M. Schmitt, *J. Poppr. Anal. Bioanal. Chem.* **403**, 27 (2012).
9. O. Rahn, M. Maier, and W. Kaiser, *Opt. Comm.* **1**, 109 (1969).
10. V. I. Bespalov, Yu. K. Kerevkin, and G. A. Pasmanik, *Opt. Spectrosc.* **38**, 643 (1975).
11. M. Sceats, S. A. Rice, and J. E. Butler, *J. Chem. Phys.* **63**, 5390 (1975).
12. Zh. Li, Z. Li, M. Zhou, Y. Wang, Zh. Men, and Ch. Sun, *Opt. Lett.* **37**, 1319 (2012).
13. S. John, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).
14. E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
15. V. N. Astratov, V. N. Bogomolov, A. A. Kaplyanskii, A. V. Prokofiev, L. A. Samoilovich, S. M. Samoilovich, and Yu. A. Vlasov, *Nuovo Cimento D* **17**, 1349 (1995).
16. E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, and K. M. Leung, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2295 (1991).
17. V. S. Gorelik, *Las. Phys.* **18**, 1479 (2008).
18. V. S. Gorelik, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **49**, 33007 (2010).
19. N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, S. A. Gomes, and E. Suvarian, *Nature* **368**, 436 (1994).
20. Р. Г. Запорожченко, С. Я. Килин, А. Г. Смирнов, *Квантовая электроника* **30**, 997 (2000).
21. N. S. Makarov and V. G. Bespalov, *Opt. Comm.* **203**, 3 (2002).
22. M. Bertolotti, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **8**, S9 (2006).
23. V. Trofimov, M. V. Fedotov, A. G. Volkov, N. V. Tcherniega, V. V. Savranskii, and S. Lan, *Las. Phys.* **20**, 1137 (2010).
24. K. I. Zaytsev, G. M. Katyba, E. V. Yakovlev, V. S. Gorelik, and S. O. Yurchenko, *J. Appl. Phys.* **115**, 213505 (2014).
25. K. I. Zaytsev, V. S. Gorelik, G. M. Katyba, and S. O. Yurchenko, *J. Phys.: Conf. Ser.* **541**, 012072 (2014).
26. В. С. Горелик, *Квантовая электроника* **37**, 409 (2007).
27. В. С. Горелик, А. Д. Кудрявцева, М. В. Тареева, Н. В. Чернега, *Письма в ЖЭТФ* **84**, 575 (2006).
28. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Coll. Interf. Sci.* **26**, 62 (1968).
29. В. С. Горелик, С. Н. Ивичева, Ю. Ф. Каргин, В. В. Филатов, *Неорганические материалы* **49**, 685 (2013).