

Влияние упругого рассеяния света на эффективность комбинационного рассеяния света в суспензиях рутила в DMSO

О. И. Соколовская^{1,*}, Н. Б. Ткаченко¹, Л. А. Головань¹, В. В. Яковлев²

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Texas A&M University, College Station, Texas 77843, USA

(Статья поступила 30.06.2018; Подписана в печать 10.09.2018)

Проведено экспериментальное исследование и численное моделирование распространения лазерного излучения с длинами волн 1064 нм и 532 нм в неупорядоченных средах, представляющих собой суспензии рутила в DMSO с различной объемной долей рассеивателей. С помощью метода оптического гетеродинамирования изучено влияние объемной доли рассеивателей в суспензии на время жизни фотонов в среде. Показано, что рассеяние в суспензиях при больших объемных долях рассеивателей уменьшает объем взаимодействия излучения со средой. Для указанных суспензий получены спектры комбинационного рассеяния для выяснения влияния объемной доли рассеивателей на эффективность комбинационного рассеяния. Зависимость сигнала комбинационного рассеяния от объемной доли рассеивателей является немонотонной. Для некоторых линий наблюдалось увеличение эффективности комбинационного рассеяния в рассеивающих средах по сравнению с чистым DMSO.

PACS: 42.25.Dd; 42.25.Bs, 42.25.Fx

УДК: 535.015, 535.361.22

Ключевые слова: комбинационное рассеяние, случайно-неоднородная среда, метод Монте-Карло, время жизни фотонов.

ВВЕДЕНИЕ

Упругое рассеяние света — хорошо изученное явление, присущее неоднородным средам. Хорошо известно, что контролируемое упругое рассеяние в материалах фотоники наделяет их совершенно новыми свойствами [1]. Сильное рассеяние света в неупорядоченной среде может привести к увеличению объема взаимодействия излучения с веществом (по сравнению с таковым в однородной среде). Данное увеличение реализуется посредством двух различных механизмов: когерентного и некогерентного. Когерентный механизм обусловлен возникновением обратной связи в неупорядоченной среде [2]. Некогерентный механизм вызван увеличением длины пути излучения вследствие светорассеяния [3]. Благодаря такому многократному рассеянию в указанной среде возможно достижение лазерной генерации [4–9].

Была получена хаотическая генерация в живых объектах, в которые внедрены флуоресцентные красители. Пик флуоресценции при повышении мощности импульсной накачки значительно сужался, а его интенсивность заметно росла. Авторам [10] удалось получить лазерную генерацию в гибридном органическо-неорганическом материале, легированном органическим красителем (родамином В). В системе была зарегистрирована хаотическая лазерная генерация, управляемая некогерентным откликом, на длине волны, соответствующей излучению флуоресценции красите-

ля. В работе [11] наблюдали хаотическую комбинационную генерацию в образце биологической ткани, в которую ввели противораковое лекарство, связанное с флуоресцентной меткой. Излучение от метки, связанной с лекарством, многократно рассеивалось в биоткани, которая играла роль активной среды. Наблюдали как когерентный, так и некогерентный режим лазерной генерации.

Одной из последних разработок является комбинационный (рамановский) лазер, который работает на частотах колебательных переходов посредством комбинационного рассеяния света (КРС) [12–15]. Это позволяет получить крайне узкий диапазон частот со значениями порядка 10 см^{-1} . Помимо обеспечения большого сигнала, характеризующего среду, активную в плане КРС, рамановский лазер на случайно-неоднородной среде представляет собой совершенно новый инструмент для изучения динамики увеличения сигнала в мутной среде. Еще один пример использования явления хаотической лазерной генерации — дистанционное зондирование порошков [16]. В результате действия одиночного лазерного импульса в мишени возникает хаотическая комбинационная генерация, сигнал которой достаточно интенсивен, чтобы вернуться обратно к детектору. Сигнал достаточно яркий, чтобы обнаруживать и идентифицировать потенциально опасные химические вещества с больших расстояний (порядка км) в реальном времени. Такой хаотической комбинационной генерацией управляет некогерентный отклик: ВКР является основным механизмом усиления, а упругое рассеяние возвращает излучение обратно в среду. Если пространственный размер пучка превышает диффузионную длину излучения, то фотоны не могут быстро покинуть среду, и эффекты мно-

*E-mail: oi.sokolovskaja@physics.msu.ru

гократного рассеяния приводят к значительному росту интенсивности.

В связи со всем вышесказанным представляет интерес вопрос о том, в какой степени некогерентные эффекты в случайно-неоднородной среде приводят к усилению выходного сигнала? Возможно ли повысить эффективность комбинационного рассеяния, процесса, с помощью которого можно получить информацию о среде, используя лишь рассеивающие свойства интересующей среды самой по себе или добавляя в нее рассеиватели контролируемым образом?

Таким образом, целью настоящей работы является изучение влияния упругого рассеяния света на эффективность комбинационного рассеяния света в случайно-неоднородной среде. Исследование включает в себя как теоретическое моделирование распространения света в сильнорассеивающей среде, так и лабораторные эксперименты по изучению влияния объемной доли рассеивателей на время жизни фотонов и интенсивность сигнала КРС в модельных средах.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

1.1. Приготовление образцов

Модельная среда была приготовлена следующим образом. Была взята жидкость, активная в комбинационном рассеянии (КРС) — DMSO, и добавлением сферических частиц рутила субмикронного (0.5 мкм) размера были получены суспензии, которые представляют собой случайно-неоднородные среды. Было приготовлено несколько суспензий с различным материалом рассеивателей и их объемной долей, которая менялась в широких пределах (по порядку величины от 10^{-6} до 0.2). При исследовании суспензии помещали в кварцевую кювету толщиной 3 мм.

1.2. Метод оптического гетеродинамирования

Основной особенностью распространения лазерного излучения в сильно рассеивающих средах является быстрая декорреляция фотонов и появление значительной диффузной компоненты вследствие многократного рассеяния. Поэтому в рамках нашего исследования полезно знать среднее время жизни фотонов. Наиболее распространенным методом его определения является метод оптического гетеродинамирования [17]. Проводится измерение кросс-корреляционной функции коротких лазерных импульсов и излучения, рассеянного образцом в обратном направлении. Для этого используется интерферометр Майкельсона, одно из зеркал которого колеблется. Фотоприемник детектирует усредненную во времени интенсивность сигнала:

$$I(\tau) = I_{ref} + I_{back} + C(\tau) + C^*(\tau),$$

где τ — время задержки, которое определяется положением колеблющегося зеркала, I_{ref} и I_{back} — интенсивности для опорной волны и волны, отраженной от образца. $C(\tau)$ и $C^*(\tau)$ являются кросс-корреляционными функциями, распространяющимися в разных плечах интерферометра [18]:

$$C(\tau) \cong \int_{-\infty}^{+\infty} E_{ref}(t)E_{back}(t - \tau)dt,$$

где E_{ref} , E_{back} — напряженности полей, распространяющихся в разных плечах интерферометра.

Квадрат модуля кросс-корреляционной функции есть зависимость мощности отраженного сигнала на частоте колебаний зеркала от времени задержки.

Для исследования временных характеристик рассеянного суспензиями излучения методом оптического гетеродинамирования использованы лазерные импульсы длительностью 80 фс (длина волны 1250 нм).

1.3. КРС-спектроскопия

Поскольку эффективности как упругого, так и комбинационного рассеяния света существенно зависят от длины волны возбуждающего излучения, были проведены измерения при возбуждении с длинами волн 1064 и 532 нм для рутила. Все измерения проводились в геометрии «на отражение».

Для исследования суспензий TiO_2 на длине волны 1064 нм использовался фурье-спектрометр Bruker IFS 66 V/S с приставкой комбинационного рассеяния света FRA-106 FT. Были сняты спектры КРС для каждого образца при мощности накачки 270 мВт и 50 сканированиях. В спектрах были выделены пики, характерные для колебательных уровней DMSO, и были исследованы зависимости интенсивности этих пиков от объемной концентрации рассеивателей. Также была снята зависимость интенсивности некоторых пар линий (стоксовая и антистоксовая компоненты сигнала КРС) от мощности накачки, для того, чтобы выяснить, обуславливается ли изменение интенсивности пиков КРС исключительно нагревом образцов.

Для возбуждения КРС в суспензиях TiO_2 на длине волны 532 нм использовался лазер EKSPLA PL2143AT/20 с длительностью импульсов 25 пс. Для регистрации спектров КРС использовался спектрометр M-266 производства Solar LS с решеткой 600 штрихов/мм, снабженный приемником с ПЗС-матрицей Toshiba TCD-1205. Излучение лазера, отраженное рамановским (long-pass) фильтром Semrock LP03-532RS-25, который имеет высокий коэффициент пропускания для излучения с длинами волн свыше 535 нм и высокий коэффициент отражения для более коротких длин волн, фокусировалось на образец короткофокусной линзой (фокусная длина 7.4 мм, числовая апертура 0.4). Эта же линза использовалась для сбора сигнала КРС.

1.4. Численное моделирование методом Монте–Карло

Для численного моделирования экспериментальных образцов был реализован стохастический метод Монте–Карло. Излучение лазера представляют набором большого числа фотонов. Производится последовательный расчет траекторий фотонов с учетом наличия оптических процессов в среде. Это происходило следующим образом: каждый линейный оптический процесс представлял собой случайно событие с вероятностью

$$P_i = 1 - \exp\left(\frac{-\Delta r}{l_i}\right),$$

где Δr — приращение длины траектории фотона на каждом шаге алгоритма, i — вид оптического процесса, l_i — средняя длина свободного пробега между двумя актами i -го процесса. Учитывались упругое рассеяние, спонтанное КРС и поглощение. Частицы порошков были представлены как рассеивающие центры. Форма частиц была учтена с помощью расчета параметров рассеяния, которое описывается теорией Ми. Параметрами рассеяния являются: фактор эффективности рассеяния Q_s — отношение сечения рассеяния частиц к ее физическому сечению, параметр анизотропии $g = \langle \cos\theta \rangle$, где θ — зенитный угол рассеяния. Средняя длина свободного пробега между актами упругого рассеяния определяется диаметром частиц d и их объемной долей Φ :

$$l_s = \frac{2d}{3\Phi Q_s}.$$

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Временные характеристики сигналов суспензий и влияние объемной доли рассеивателей на время жизни фотонов в суспензиях

Полученные кросс-корреляционные функции и соответствующие им экспериментальные и теоретические зависимости мощности сигнала, отраженного кюветой с суспензией, от времени задержки представлены на рис. 1. Временные зависимости на рис. 1, б, г, е можно разделить на 2 участка: резкий рост интенсивности отраженного сигнала, обусловленный однократным рассеянием назад и экспоненциальный спад, обусловленный многократным рассеянием в суспензии [19].

Время прохождения фотоном среды без рассеивателей составляет 15 пс. Эксперимент по измерению времени жизни фотонов в суспензиях показал, что рассеяние способно задерживать фотоны в среде до 1,5 пс (данное значение получено при объемной доле рассеивателей 0.0063). Результаты моделирования динамики распространения света в мутной среде хорошо согласуются с экспериментальными данными. Однако эксперимент также показал, что зависимость времени жизни фотонов от концентрации рассеивателей немонотонна:

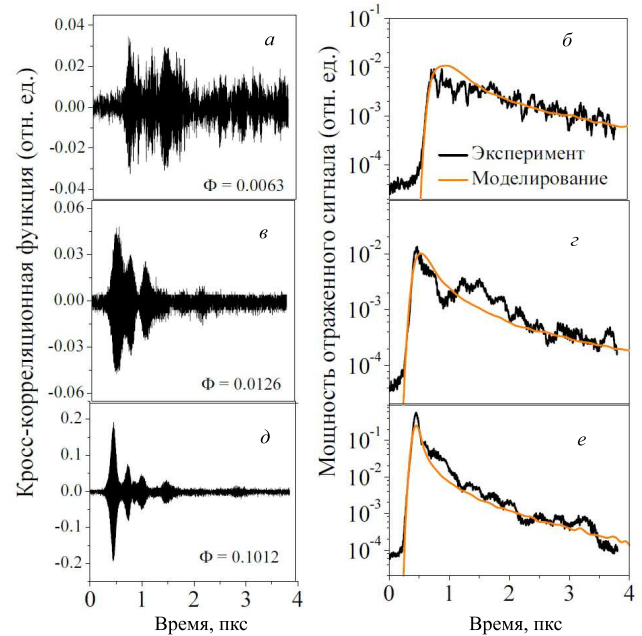


Рис. 1: Кросс-корреляционные функции (а, в, д) лазерного импульса и излучения, рассеянного суспензиями в обратном направлении для различных объемных долей рассеивателей Φ : а — 0.0063; в — 0.0126; д — 0.1012; б — зависимости мощности отраженного суспензией сигнала (б, г, е) на частоте колебаний зеркала от времени задержки для различных объемных долей рассеивателей: б — 0.0063; г — 0.0126; е — 0.1012

при увеличении объемной доли рассеивателей от 0.005 до 0.05 время жизни фотонов в суспензии уменьшалось в 2 раза. Вероятно, это связано с тем, что из-за сильного рассеяния излучение не может проникнуть глубоко в среду, фотоны достаточно быстро меняют направление распространения на противоположное.

Вероятно, для эффективного рассеяния входящего излучения в обратном направлении средняя длина траектории фотона должна быть связана с его транспортной длиной свободного пробега. Если на длине своей траектории фотон меняет свое направление на противоположное нечетное число раз, то такой фотон однозначно рассеется в обратном направлении.

Транспортная длина свободного пробега в диапазоне объемных долей от 0.005 до 0.05 (повышение объемной доли рассеивателей в 10 раз) падает в 50 раз, от десятых до сотых долей миллиметра, что делает направление выхода фотонов из кюветы толщиной 3 мм довольно-таки непредсказуемым. Возможно, следует подбирать объемную долю рассеивателей в суспензии таким образом, чтобы пространственные параметры кюветы и движения фотонов в ней были согласованы и благоприятствовали выходу излучения в обратном направлении. Таким образом, немаловажную роль может влиять геометрия рассматриваемой системы.

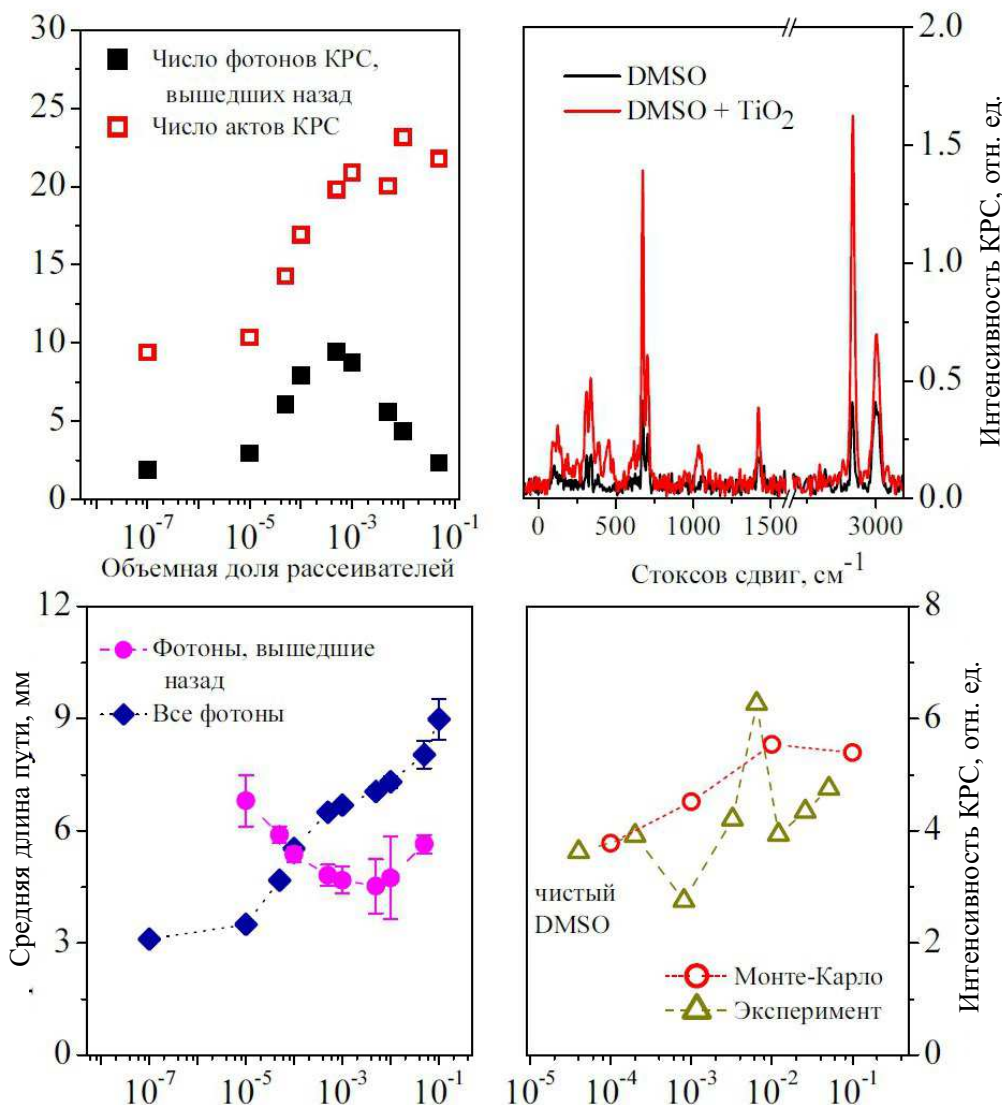


Рис. 2: *a, б* — результаты численного моделирования методом Монте–Карло распространения непрерывного излучения в суспензии рутила в DMSO: *a* — влияние объемной доли рассеивателей на эффективность КРС в суспензии; *б* — влияние объемной доли рассеивателей на среднюю длину пути фотонов в суспензии; *в* — сравнение спектров КРС чистого растворителя и суспензии, длина волны возбуждения 1064 нм; *г* — теоретическая и экспериментальная (значение стоксового сдвига 667 см⁻¹) зависимости интенсивности сигнала КРС от объемной доли рутила в суспензии

2.2. Влияние объемной доли рассеивателей на эффективность КРС и длину пути фотонов в суспензиях

В результате моделирования показано, что при добавлении в исследуемую среду рассеивателей средняя длина пути всех фотонов увеличивается (рис 2,б). Однако скорость роста длины пути при увеличении объемной доли рассеивателей меняется. Для объемной доли рутила порядка 0.1 средняя длина пути всех фотонов возрастает в 3 раза. Средняя длина траектории фотонов, вылетевших в обратном направлении, убывает, выходя на постоянный уровень, с ростом объемной доли рассеивателей (рис. 2,б). Данный результат

согласуется с данными, полученными при измерении времени жизни фотонов в суспензиях: объемная доля рассеивателей порядка 0.001 и выше приводит к слишком сильному рассеянию и достаточно быстро выводит излучение из среды.

Зависимость числа фотонов КРС, вылетевших в обратном направлении, от объемной доли рассеивателей, немонотонна, обладает одиночным максимумом (рис 2,а). Скорее всего, падение интенсивности сигнала КРС в обратном направлении при больших объемных долях обусловлено теми же причинами, что и увеличение обратно рассеянного входного сигнала. Общее число актов КРС в среде (рис 2,а) растет по мере увеличения средней длины пути фотонов: максимальное уве-

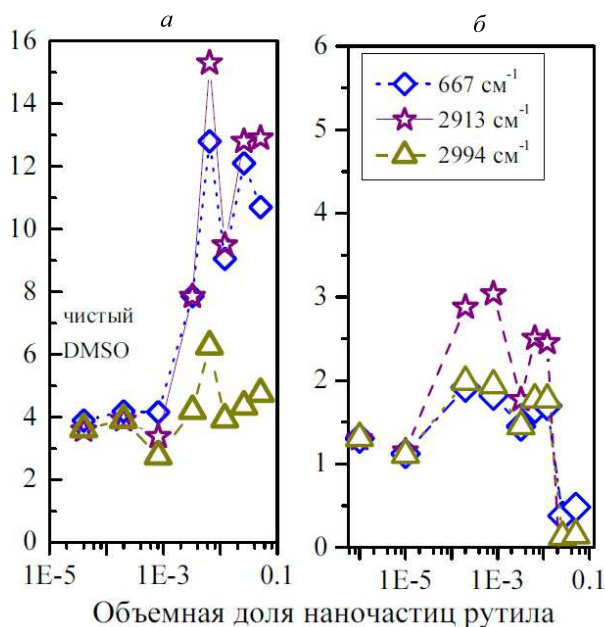


Рис. 3: *a* — Зависимость интенсивности пиков КРС от объемной доли рассеивателей (частиц рутила) для длины волны возбуждения 1064 нм, *b* — Зависимость интенсивности пиков КРС от объемной доли рутила для длины волны возбуждения 532 нм

личение — в 2.6 раз. Следовательно, в рассмотренных суспензиях некогерентный механизм усиления интенсивности КРС имеет место, однако его влияния недостаточно для проявления нелинейных эффектов. Моделирование также показало, что эффективность про-

цесса КРС зависит в том числе и от поглощения света, длины волны падающего излучения и линейного размера образца.

В экспериментах по регистрации спектров КРС (рис. 3) в указанных суспензиях наблюдался рост сигнала КРС в 4 раза (для возбуждения 1064 нм) и 3 раза (для возбуждения 532 нм). Результаты экспериментов качественно совпадают с результатами моделирования (рис. 2,з). Полученные зависимости интенсивности сигналов КРС от объемной доли рассеивателей в суспензии свидетельствуют о том, что влияние упругого рассеяния на эффективность КРС имеет неоднозначный характер, несмотря на линейность отклика среды, активной в комбинационном рассеянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, численное моделирование распространения света в суспензиях TiO_2 в DMSO и результаты соответствующего эксперимента свидетельствуют о возможности увеличения эффективности процесса КРС при росте рассеяния в среде — до четырехкратного. Однако характер влияния упругого рассеяния неоднозначен: объемные доли рассеивателей порядка 0.001 и выше приводят к слабому проникновению фотонов вглубь образца и их более скорому отражению суспензией в обратном направлении: уменьшению объема взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-29-01185 офи_м).

- [1] Wiersma D. S. Nature physics. 2008. **4**, N 5. P. 359.
- [2] Wolf P. E., Maret G. Phys. Rev. Lett. 1985. **55**. P. 2696.
- [3] Skipetrov S. E. Nature. 2004. **432**, N 7015. P. 285.
- [4] Летохов В. С. ЖЭТФ. 1967. **53**, № 4. С. 1442.
- [5] Cao H., Zhao Y. G., Ong H. C., Ho S. T., Dai J. Y., Wu J. Y. and Chang R. P. H. Appl. Phys. Lett. 1998. **73**. P. 3656.
- [6] Mel'nikov V. A., Golovan L. A., Konorov S. O., Muzychenko D. A., Fedotov A. B., Zheltikov A. M., Timoshenko V. Yu., Kashkarov P. K. Appl. Phys. B. 2004. **79**. P. 225.
- [7] Головань Л. А., Соколов А. А., Тимошенко В. Ю., Семенов А. В., Пастушенко А., Ничипорук Т., Лысенко В. Письма в ЖЭТФ. 2015. **101**. С. 891.
- [8] Golovan L. A., Petrov G. I., Fang G. Y., Melnikov V. A., Gavrilov S. A., Zheltikov A. M., Timoshenko V. Y., Kashkarov P. K., Yakovlev V. V., Li C. F. Appl. Phys. B. 2006. **84**. P. 303.
- [9] Zaboltnov S. V., Kholodov M. M., Georgobiani V. A., Presnov D. E., Golovan L. A., Kashkarov P. K. Laser Phys. Lett. 2016. **13**. 035902.
- [10] Abegzo L. M. G., Manoel D. S., Otuka A. J. G., Ferreira P. H. D., Vollet D. R., Donatti D. A., De Boni L., Mendonza C. R., De Vicente F. S., Rodrigues J. J. Jr et al. Laser Phys. Lett. 2017. **14**, N 6. 065801.
- [11] Lahoz F., Martin I. R., Urgellés M., Marrero-Alonso J., Marin R., Saavedra C. J., Boto A., Diaz M. Laser Phys. Lett. 2015. **12**, N 4. 045805.
- [12] Hokr B. H., Bixler J. N., Cone M. T., Mason J. D., Beier H. T., Noojin G. D., Petrov G. I., Golovan L. A., Thomas R. J., Rockwell B. A. et al. Nature communications. 2014. **5**. P. 4356.
- [13] Hokr B. H., Schmidt M. S., Bixler J. N., Dyer P. N., Noojin G. D., Redding B., Thomas R. J., Rockwell B. A., Cao H., Yakovlev V. V. et al. Journal of Modern Optics. 2016. **63**, N 1. P. 46.
- [14] Hokr B. H., Thompson J. V., Bixler J. N., Nodruft D. T., Noojin G. D., Redding B., Thomas R. J., Cao H., Rockwell B. A., Scully M. O. et al. Sci. Rep. 2017. **7**. P. 44572.
- [15] Hokr B. H., Yakovlev V. V. Optics express. 2013. **21**, N 10. P. 11757.
- [16] Hokr B. H., Bixler J. N., Noojin G. D., Thomas R. J., Rockwell B. A., Yakovlev V. V., Scully M. O. Proceedings of the National Academy of Sciences. 2014. **111**, N 34. 12320.
- [17] Kop R. H. J., de Vries P., Sprik R., Lagendijk A. Phys.

- Rev. Lett. 1997. **79**, N 22. P. 4369. -668.
[18] Johnson P. M., Imhof A., Bret B.P., Rivas J.G., Legendijk A. Phys. Rev. E. 2003.**68**, N 1. P. 016604.
[19] Скипетров С. Е., Чесноков С. С. Квантовая электроника. 1998. **25**, № 8. С. 753.

Effect of elastic light scattering on the efficiency of Raman scattering in rutile suspensions in DMSO

O. I. Sokolovskaya¹, N. B. Tkachenko¹, L. A. Golovan¹, V. V. Yakovlev²

¹Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow, 119991, Russia

²Texas A&M University, College Station. Texas 77843, USA
E-mail: oi.sokolovskaja@physics.msu.ru

An experimental study and a numerical simulation of the propagation of laser radiation with wavelengths of 1064 nm and 532 nm in disordered media have been carried out. The samples were suspensions of rutile in DMSO with different volume fraction of scatterers. The effect of the volume fraction of scatterers in the suspension on the photon lifetime in the medium has been investigated. To determine the influence of the volume fraction of scatterers on the Raman efficiency Raman spectroscopy was carried out. It has been shown that at large volume fraction of scatterers decreases the volume of light-matter interaction. The maximum increase in the Raman signal achieved in suspensions is fourfold.

PACS: 42.25 Dd; 42.25 Bs, 42.25 Fx.

Keywords: Raman scattering, random medium, Monte Carlo method, photon lifetime.

Received 30 June 2018.

Сведения об авторах

1. Соколовская Ольга Игоревна — аспирант; тел. (495) 939-46-57, e-mail: oi.sokolovskaja@physics.msu.ru.
 2. Ткаченко Никита Борисович — студент; тел. (495) 939-46-57, e-mail: nb.tkachenko@physics.msu.ru.
 3. Головань Леонид Анатольевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел. (495) 939-46-57, e-mail: golovan@physics.msu.ru.
 4. Владислав Викторович Яковлев — канд. физ.-мат. наук, профессор; тел. +1 979.458.2326, e-mail: yakovlev@tamu.edu.
-