

УДК 535.361

ЗОНДОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ФОТОННЫХ ЛОВУШКАХ

А. П. Гончаров, В. С. Горелик

Установлено, что использование многожильных волоконно-оптических зондов и фотонных ловушек позволяет осуществлять бесконтактную регистрацию спектров комбинационного рассеяния света малых количеств (~ 1 мкг) органических и неорганических соединений при экспозиции 1–16 с. Исследована возможность повышения чувствительности регистрации спектров комбинационного рассеяния при использовании глобулярных фотонных кристаллов в качестве матриц или подложек, несущих анализируемые соединения.

В настоящее время быстро развиваются различные аналитические методы, аккумулирующие в себе самые передовые достижения физики, химии, биологии, электроники, информатики и других областей науки и техники. Важное место в арсенале современных инструментальных аналитических технологий занимает оптическая спектроскопия комбинационного рассеяния.

Открытие эффекта комбинационного рассеяния (КР) света в 1928 г. Ч. В. Раманом [1] и, независимо от него, Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом [2] привело к созданию эффективного метода исследования спектров и строения молекул, который продолжает успешно развиваться и раскрывает все новые применения по мере внедрения современных технических достижений. В первых экспериментах Ч. В. Рамана наблюдение КР света проводилось визуально с использованием светофильтров для выделения нужного спектрального интервала; при этом в качестве источника возбуждающего излучения использовался прошедший через фильтры солнечный свет. Важнейшую роль в развитии спектроскопии КР сыграло создание лазерных источников монохроматического излучения. Значительный прогресс экспериментальной техники КР был также связан с разработкой высокочувствительных фотоприемных устройств – как традиционных фотоумножителей на основе многокомпонентных фотокатодов, так и новых

фотоприемных матриц, которые в сочетании с современной элементной базой электроники многократно повысили чувствительность регистрации оптического сигнала. Модульные экспериментальные установки, контролируемые ЭВМ, в сочетании с современным программным обеспечением сделали процесс получения спектра, его обработку и управление экспериментом высокоэффективными и гибкими.

Однако, 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 возбуждающего излучения в сигнал КР. В предыдущих работах [3–5] авторами было предложено использование нового типа резонаторных кювет – фотонных ловушек. Использование фотонных ловушек позволило существенно повысить контраст сигнала КР в спектре вторичного излучения на выходе из кюветы.

В данной работе ставилась задача установления закономерностей в спектрах КР органических и неорганических соединений при использовании фотонных ловушек и новых типов многожильных световодов – оптических зондов.

Методика эксперимента. Для реализации поставленной задачи использовалась экспериментальная установка, представленная на рис. 1.

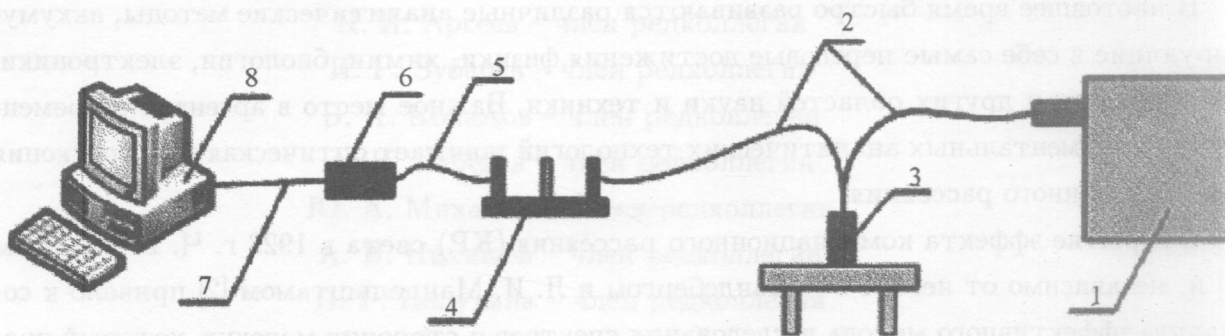


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки. 1 – лазер на парах меди; 2 – оптический зонд; 3 – фотонная ловушка; 4 – система фильтрации; 5 – световод; 6 – миниспектрометр FSD8; 7 – USB кабель; 8 – компьютер.

В качестве источника возбуждения использовался лазер на парах меди (1), характеризующийся импульсно-периодическим режимом работы и длинами волн генерации $\lambda_1 = 510.6$ нм (зеленая линия) и $\lambda_2 = 578.2$ нм (желтая линия). Генерация осуществлялась в монохроматическом режиме ($\lambda = 510.6$ нм); при этом желтая линия ($\lambda = 578.2$ нм) была подавлена фильтром. Данный тип лазера характеризуется малыми габаритами,

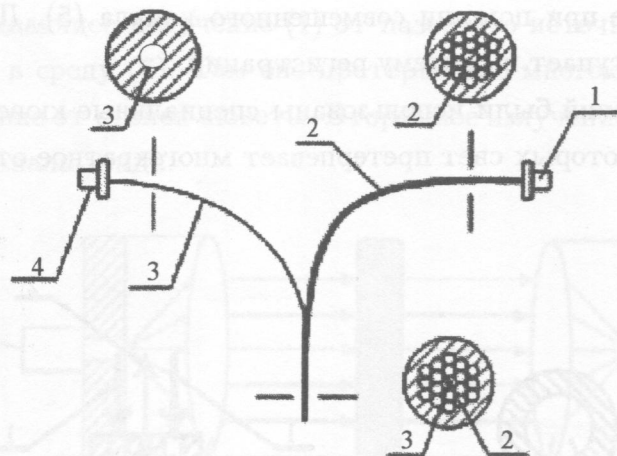


Рис. 2. Схема многожильного оптического зонда. 1 – переходник; 2 – каналы для передачи возбуждающего излучения; 3 – канал для передачи вторичного излучения; 4 – переходник.

высокой монохроматичностью и стабильной мощностью излучения, а также низкой потребляемой мощностью (~ 1 кВт). Для подачи возбуждающего излучения внутрь кюветы с образцом (3), а также для сбора вторичного излучения использовались оптические зонды различных типов (рис. 2, 3). При высокой интенсивности возбуждающей линии лазера в спектре вторичного излучения использовалась система фильтрации (4). Регистрация вторичного излучения осуществлялась при помощи малогабаритного миниспектрометра (6). Используемый тип миниспектрометра позволял осуществлять регистрацию спектра в диапазоне 240–1000 нм. С миниспектрометра цифровая информация о спектре вторичного излучения посредством USB кабеля (7) передавалась на компьютер (8).

На рис. 2 представлена схема многожильного оптического зонда. Такой зонд при помощи переходника (1) прикрепляется к источнику возбуждающего излучения, а при помощи переходника (4) – к системе регистрации. При использовании многожильного зонда возбуждающее излучение при помощи 20-ти каналов зонда (2) диаметром 500 мкм направляется на исследуемый образец. Вторичное излучение собирается одним центральным каналом зонда (3), диаметром 50 мкм, и направляется к системе регистрации.

На рис. 3 представлена схема Y-образного оптического зонда. Здесь возбуждающее излучение передается при помощи канала (2) в совмещенный канал зонда (5), который направляет возбуждающее излучение на исследуемый образец. Сбор вторичного излу-

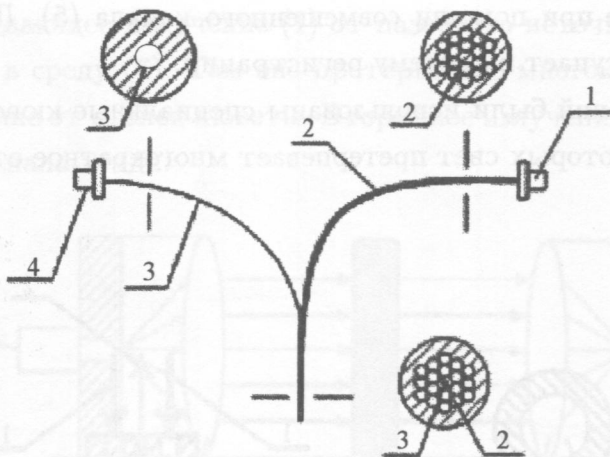


Рис. 2. Схема многожильного оптического зонда. 1 – переходник; 2 – каналы для передачи возбуждающего излучения; 3 – канал для передачи вторичного излучения; 4 – переходник.

высокой монохроматичностью и стабильной мощностью излучения, а также низкой потребляемой мощностью (~ 1 кВт). Для подачи возбуждающего излучения внутрь кюветы с образцом (3), а также для сбора вторичного излучения использовались оптические зонды различных типов (рис. 2, 3). При высокой интенсивности возбуждающей линии лазера в спектре вторичного излучения использовалась система фильтрации (4). Регистрация вторичного излучения осуществлялась при помощи малогабаритного миниспектрометра (6). Используемый тип миниспектрометра позволял осуществлять регистрацию спектра в диапазоне 240–1000 нм. С миниспектрометра цифровая информация о спектре вторичного излучения посредством USB кабеля (7) передавалась на компьютер (8).

На рис. 2 представлена схема многожильного оптического зонда. Такой зонд при помощи переходника (1) прикрепляется к источнику возбуждающего излучения, а при помощи переходника (4) – к системе регистрации. При использовании многожильного зонда возбуждающее излучение при помощи 20-ти каналов зонда (2) диаметром 500 мкм направляется на исследуемый образец. Вторичное излучение собирается одним центральным каналом зонда (3), диаметром 50 мкм, и направляется к системе регистрации.

На рис. 3 представлена схема Y-образного оптического зонда. Здесь возбуждающее излучение передается при помощи канала (2) в совмещенный канал зонда (5), который направляет возбуждающее излучение на исследуемый образец. Сбор вторичного излу-

чения осуществляется также при помощи совмещенного канала (5). Далее вторичное излучение по каналу (3) поступает в систему регистрации.

Для проведения исследований были использованы специальные кюветы – фотонные ловушки [5], т.е. кюветы, в которых свет претерпевает многократное отражение и рассеяние (рис. 4).

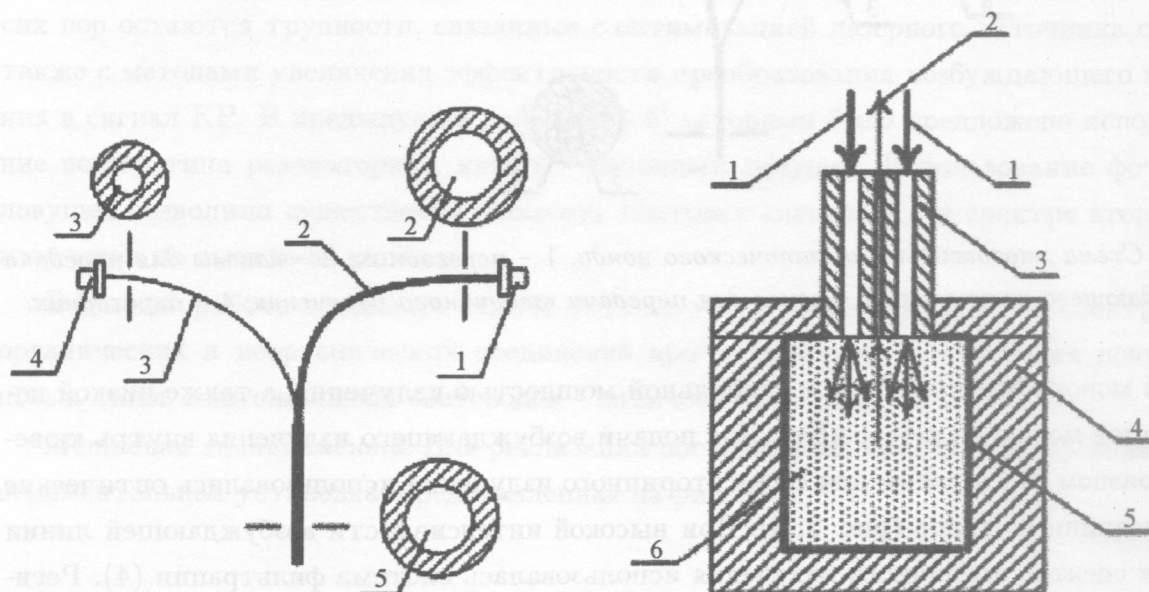


Рис. 3. Схема Y-образного оптического зонда. 1 – переходник; 2 – канал для передачи возбуждающего излучения; 3 – канал для передачи вторичного излучения; 4 – переходник; 5 – совмещенный канал.

Рис. 4. Схема фотонной ловушки. 1 – возбуждающее излучение; 2 – вторичное излучение; 3 – многожильный оптический зонд; 4 – корпус фотонной ловушки; 5 – отражающий экран; 6 – исследуемое вещество.

Идея использования фотонных ловушек состоит в том, что за счет возрастания длины светового пути в ловушке значительная доля падающего света, попадая в ловушку, переходит во вторичное излучение. В процессе эксперимента использовалась фотонная ловушка, корпус которой был выполнен из фторопласта (4). В корпусе фотонной ловушки была вырезана цилиндрическая полость (объем $V \sim 1 \text{ см}^3$), заполняемая исследуемым веществом (6). Внутри полости помещался отражающий экран (5), плотно прилегающий к поверхности фторопласта, выполненный из алюминиевой фольги. Сверху в корпус фотонной ловушки вставлялся многожильный оптический зонд. Таким

образом, возбуждающее излучение (1) от лазерного источника света по 20-ти каналам зонда попадало в среду (6). Там оно претерпевало многократное рассеяние от частиц среды и отражение от стенок кюветы. Вторичное излучение (2) собиралось при помощи центрального канала зонда.

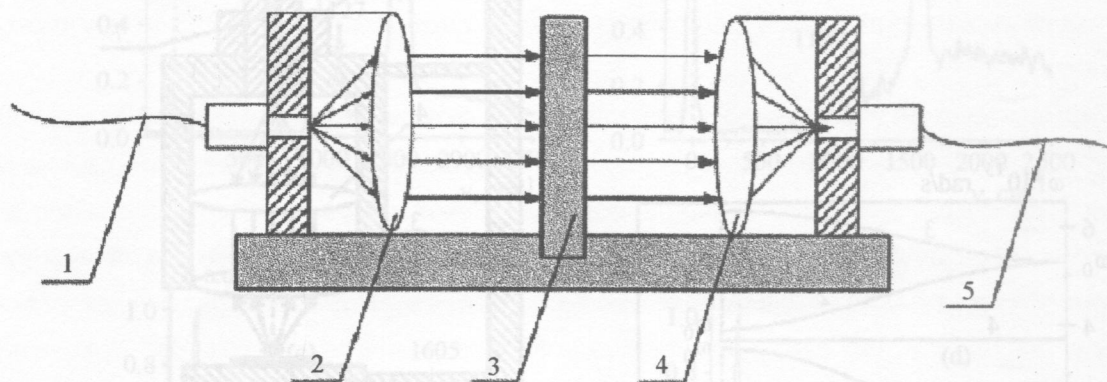


Рис. 5. Схема фильтрации вторичного излучения. 1 – входной световод; 2 – линза; 3 – фильтр; 4 – линза; 5 – выходной световод.

Для дополнительного увеличения контраста сигнала КР в спектре вторичного излучения в данной работе использовалась система фильтрации (рис. 1, элемент 4), схема которой представлена на рис. 5.

При этом вторичное излучение с помощью входного световода (1), торец которого находится в фокусе линзы (2), преобразуется в параллельный пучок и проходит через фильтр (3). Далее при помощи линзы (4) отфильтрованное излучение фокусируется на торец выходного световода (5), посредством которого сигнал направляется на вход системы регистрации. В качестве фильтров в данной схеме авторами рассматривалась возможность применения абсорбционных светофильтров, многослойных интерференционных светофильтров (нотч-фильтров), а также глобулярных фотонных кристаллов. В данной работе в процессе экспериментов использовался абсорбционный светофильтр OG-1, толщиной 2 мм. Использование светофильтров OG-1 позволило уменьшить интенсивность возбуждающей линии лазера в спектре вторичного излучения в 100 раз, при полном пропускании сигнала КР на расстоянии 800 см^{-1} от возбуждающей линии.

Использование фотонных кристаллов в качестве светофильтров для увеличения контраста КР в спектре вторичного излучения основывается на том, что наличие в фотонных кристаллах периодической структуры приводит к формированию в них разрешенных и запрещенных зон для фотонов (фотонных зон) (рис. 6) [6]. Это и открывает

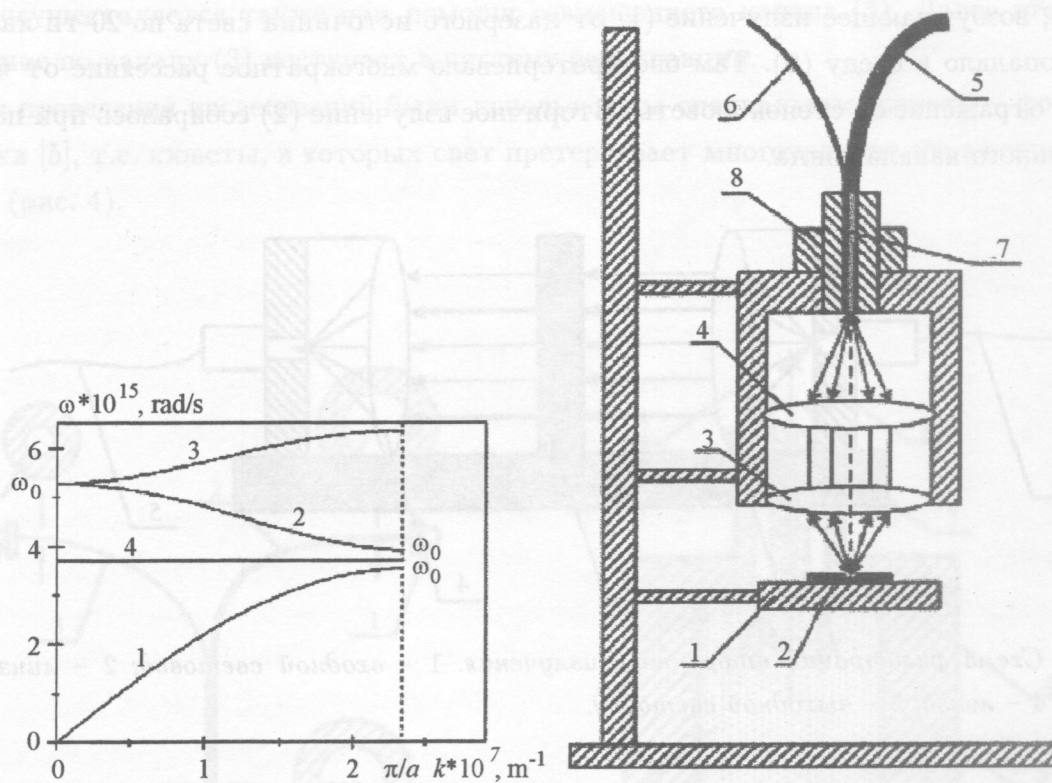


Рис. 6. Закон дисперсии глобулярного фотонного кристалла. 1–3 – фотонные ветви, 4 – возбуждающая линия лазера.

Рис. 7. Схема бесконтактной регистрации спектров КР. 1 – подложка; 2 – исследуемый образец; 3, 4 – линзы; 5 – канал оптического зонда, передающий возбуждающее излучение; 6 – канал оптического зонда, передающий вторичное излучение; 7 – совмещенный канал; 8 – переходник.

возможность для создания на основе фотонных кристаллов спектральных фильтров. Если возбуждающая линия лазера (4) попадает в запрещенную зону фотонного кристалла, то она отражается от его поверхности, в то время как полезный сигнал КР проходит сквозь фотонный кристалл практически без поглощения.

В данной работе была также предложена схема бесконтактной регистрации спектров КР, основанная на использовании Y-образных оптических зондов (рис. 7). Здесь при помощи переходника (8) торец совмещенного канала (7) устанавливается в фокусе линзы (4). Исследуемый образец (2), находящийся на подложке (1), устанавливается в фокусе линзы (3). При этом возбуждающее излучение, поступающее по каналу (5),

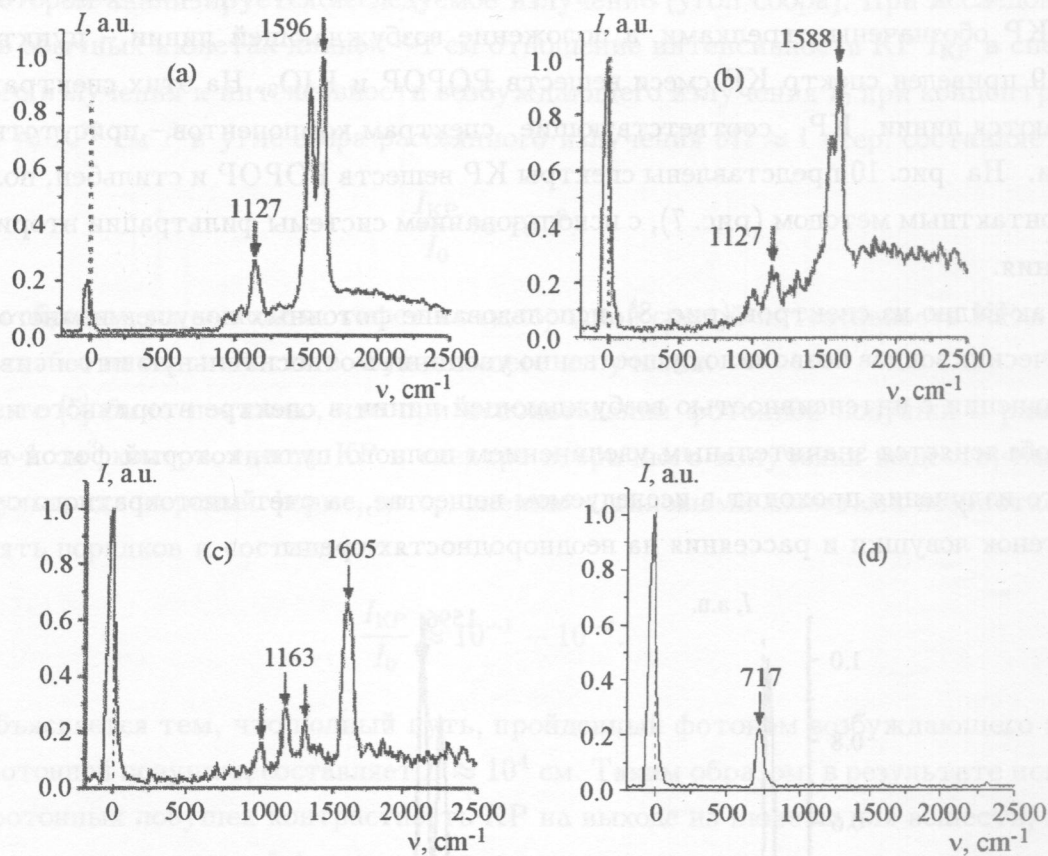


Рис. 8. Спектры КР веществ, полученные контактным методом при помощи многожильного зонда; (a) – РОРОР, (b) – РРО, (c) – стильбен, (d) – КИО₃.

фокусируется на анализируемом соединении. Вторичное излучение с помощью линз (3, 4) возвращается обратно на торец совмещенного канала (7) и передается при помощи канала (6) на вход системы регистрации. Основными преимуществами данного метода являются возможность быстрого бесконтактного анализа предельно малого количества вещества (~ 1 мкг) за счет использования системы линз.

В работе исследовались размельченные порошки органических и неорганических веществ: КИО₃, С₂₄Н₁₆О₂ (РОРОР), С₁₅Н₁₁НО (РРО), (С₆Н₅СН)₂ (стильбен). Измерения проводились при комнатной температуре.

Результаты экспериментов и их обсуждение. На рис. 8 представлены спектры КР исследуемых веществ (КИО₃, РОРОР, РРО, стильбен), помещенных в фотонные ловушки, типа показанных на рис. 4. Данные спектры были получены с использованием многожильного оптического зонда и системы фильтрации вторичного излучения (рис. 5)

при возбуждении лазером на парах меди ($\lambda = 510.6$ нм). На приведенных спектрах линии КР обозначены стрелками, а положение возбуждающей линии – пунктиром. На рис. 9 приведен спектр КР смеси веществ РОРОР и КЮ₃. На этих спектрах обнаруживаются линии КР, соответствующие спектрам компонентов, присутствующих в смеси. На рис. 10 представлены спектры КР веществ РОРОР и стильбен, полученные бесконтактным методом (рис. 7), с использованием системы фильтрации вторичного излучения.

Как видно из спектров (рис. 8), использование фотонных ловушек и многожильных оптических зондов позволило существенно увеличить относительную интенсивность КР в сравнении с интенсивностью возбуждающей линии в спектре вторичного излучения. Это объясняется значительным увеличением полного пути, который фотон возбуждающего излучения проходит в исследуемом веществе, за счет многократного отражения от стенок ловушки и рассеяния на неоднородностях среды.

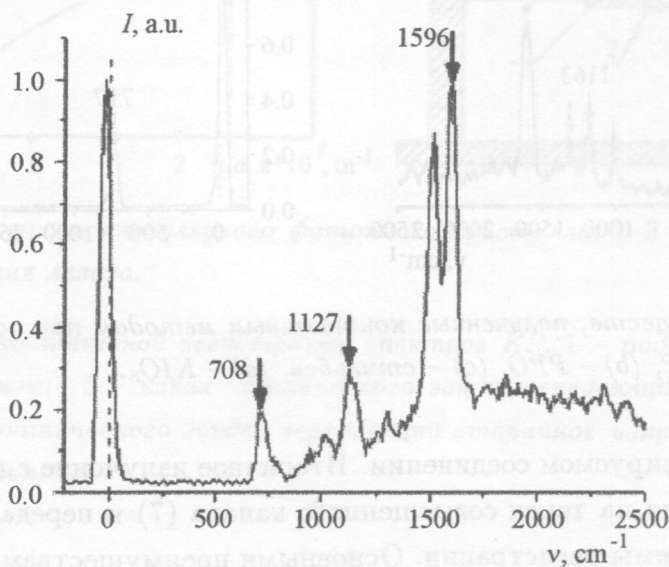


Рис. 9. Спектр КР смеси веществ РОРОР и КЮ₃, полученный при помощи многожильного зонда.

Как известно, отношение интенсивности КР $I_{\text{КР}}$ в спектре вторичного излучения к интенсивности возбуждающего излучения I_0 в однородной среде записывается в виде:

$$\frac{I_{\text{КР}}}{I_0} = \sigma \cdot N \cdot L \cdot \delta\Omega.$$

Здесь σ – эффективное сечение КР ($\sigma \sim 10^{-28}$ cm^2); N – концентрация молекул; L – путь, пройденный фотоном возбуждающего излучения в веществе; $\delta\Omega$ – телесный

угол, в котором анализируется исследуемое излучение (угол сбора). При исследовании веществ в обычных кюветах длиной ~ 1 см отношение интенсивности КР $I_{\text{КР}}$ в спектре вторичного излучения к интенсивности возбуждающего излучения I_0 при концентрации частиц $N \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и угле сбора рассеянного излучения $\delta\Omega \approx 1$ стер. составляет:

$$\frac{I_{\text{КР}}}{I_0} \approx 10^{-6}.$$

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

В работе [5] было показано, что при использовании фотонной ловушки с рабочим объемом $\sim 1 \text{ см}^3$ контрастность КР в спектре вторичного излучения веществ, находящихся в ультрадисперсной форме, по сравнению с типовыми кюветами возрастает на четыре-пять порядков и составляет:

$$\frac{I_{\text{КР}}}{I_0} \approx 10^{-1} - 10^{-2}.$$

Это объясняется тем, что полный путь, пройденный фотоном возбуждающего излучения в фотонной ловушке, составляет $L \approx 10^4$ см. Таким образом, в результате использования фотонных ловушек контрастность КР на выходе из кюветы для веществ, находящихся в ультрадисперсной форме, по сравнению с типовыми кюветами возрастает на четыре-пять порядков в зависимости от размера частиц исследуемых соединений. Так, например, интенсивность линий КР вещества РОРОР в спектре вторичного излучения (рис. 8(а)), действительно оказывается в 10 раз слабее интенсивности возбуждающей линии лазера (с учетом ослабления фильтром интенсивности возбуждающей линии в 100 раз).

Обнаружение в спектрах вторичного излучения смеси веществ РОРОР и КЮ₃ (рис. 9) линий КР, соответствующих спектрам компонентов, присутствующих в смеси, свидетельствует о возможности использования разработанной методики для идентификации веществ многокомпонентной смеси.

На спектрах вторичного излучения, полученных бесконтактным методом (рис. 10) также наблюдаются линии КР, характерные для исследуемых веществ. При этом интенсивность линий КР сравнима с интенсивностью возбуждающей линии.

Остановимся также на возможности использования в качестве подложки при бесконтактной зондовой спектроскопии глобулярных фотонных кристаллов. При этом анализируемое вещество вводится в приповерхностный слой фотонного кристалла. Если

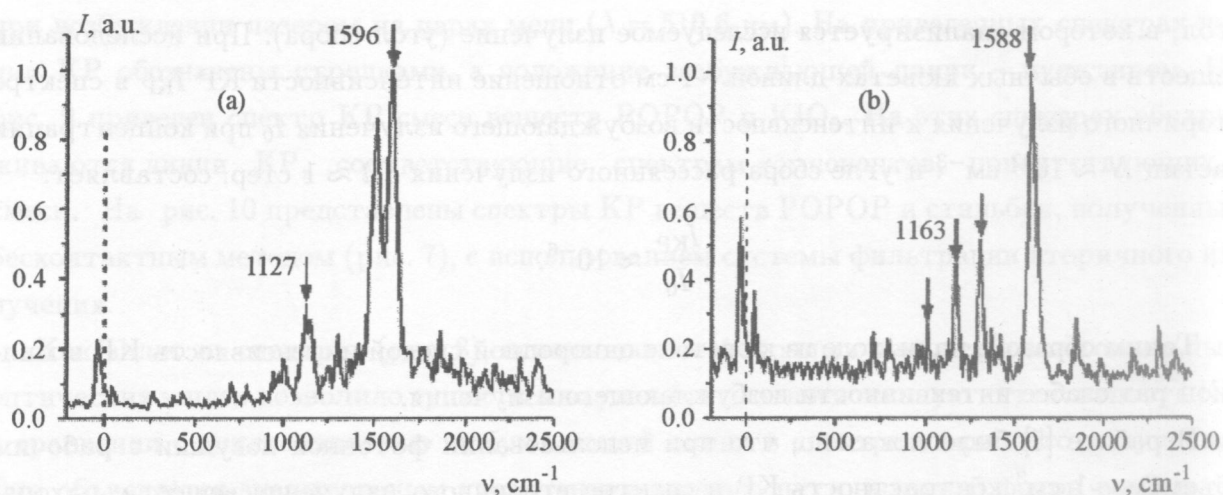


Рис. 10. Спектры КР веществ, полученные бесконтактным методом; (а) – РОРОР, (б) – стильбен.

в спектре излучения исследуемого вещества присутствует полоса, спектральное положение которой находится в запрещенной фотонной зоне, то при использовании более коротковолнового возбуждающего излучения должна происходить локализация светового поля на молекулах анализируемой пробы [7]. Таким образом, реализуется “фотонная ловушка” в самом фотонном кристалле, так как возбуждаемое в молекуле излучение оказывается усиленным вследствие резонаторного эффекта. При этом эффективная область распространения электромагнитного излучения, испускаемого молекулой, может стать предельно малой. Возможность реализации такого типа фотонной ловушки представляется перспективной для увеличения эффективности реализации нелинейно-оптических процессов, фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света.

Таким образом, в данной работе показано, что разработанная экспериментальная установка, основанная на использовании импульсно-периодического лазера на парах меди, многожильных волоконно-оптических зондов, фотонных ловушек, а также малогабаритной системы регистрации позволяет осуществлять быструю (при экспозиции 1–10 с) регистрацию спектров комбинационного рассеяния малых количеств анализируемых веществ (~1 мкг). При помощи данной методики получены спектры комбинационного рассеяния ряда органических и неорганических веществ (KIO_3 , $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (РОРОР), $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$ (РРО), $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})_2$ (стильбен)), а также смесей веществ. При этом интенсивность линий комбинационного рассеяния в спектрах вторичного из-

лучения исследуемых соединений при используемых условиях регистрации оказалась сравнима с интенсивностью возбуждающей линии.

В работе также предложен бесконтактный метод регистрации спектров комбинационного рассеяния, основанный на использовании Y-образных оптических зондов. С использованием данного метода получены спектры комбинационного рассеяния ряда неорганических соединений, помещенных на подложку. При этом исследована возможность использования в качестве матрицы (подложки), несущей анализируемое соединение, глобулярных фотонных кристаллов. Здесь предполагается, что при условии попадания полосы излучения исследуемого вещества в область запрещенной зоны фотонного кристалла следует ожидать значительного увеличения интенсивности комбинационного рассеяния света в спектре вторичного излучения за счет локализации светового поля на молекулах анализируемой пробы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты NN 07-02-00106, 07-02-12027, 08-02-00114, 08-02-90020, 08-02-90252.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] C. V. Raman and K. S. Khrishnan, Proc. Roy. Soc. (London) **122**, 23 (1929).
- [2] Г. С. Ландсберг, Л. И. Мандельштам, Журн. Рус. физ.-хим. о-ва, **60**, 355 (1928).
- [3] В. С. Горелик, И. А. Рахматулин, Журнал технической физики **75**(1), 61 (2005).
- [4] А. П. Гончаров, "Исследование вторичного излучения в фотонных ловушках при монохроматическом импульсно-периодическом лазерном источнике излучения." в: *Необратимые процессы в природе и технике: Сборник научных работ. Вып. 1*, под ред. В. С. Горелика и А. Н. Морозова (МГТУ им. Н. Э. Баумана, М., 2005) с. 406.
- [5] А. П. Гончаров, В. С. Горелик, А. В. Кравцов, Журнал технической физики, **77**(11), 78 (2007).
- [6] A. Yariv and P. Yeh, *Optical waves in crystal* (A Wiley-Interscience Publication, New York, 1984).
- [7] А. М. Желтиков, *Фотонные кристаллы в лазерной физике и нелинейной оптике*. в: Сборник лекций учебно-научного центра "Фундаментальная оптика и спектроскопия", выпуск 2, 79 (1999).

Поступила в редакцию 7 мая 2008 г.