

Нелинейно-оптическая спектральная интерферометрия наноструктур на основе когерентного антистоксова рассеяния света

С.О.Коноров, В.П.Митрохин, И.В.Смирнова, А.Б.Федотов,
Д.А.Сидоров-Бирюков, А.М.Жёлтиков

Экспериментально исследован спектр когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) комбинационно-активных колебаний молекул азота в газовой фазе, содержащихся в мезопористой матрице аэрогеля диоксида кремния. Профиль спектра КАРС в этих условиях формируется в результате интерференции резонансной части нелинейно-оптической восприимчивости, связанной с молекулами азота, содержащимися в порах аэрогеля, и нерезонансного вклада, относящегося к мезопористой матрице. Комбинационно-активные моды газофазного молекулярного азота приводят к возникновению интенсивных резонансов в спектре КАРС, служащих в качестве пробных спектральных профилей для измерения локальных значений оптических характеристик нанокompозитного материала (наноКАРС).

Ключевые слова: когерентное антистоксово рассеяние света, нанокompозитные материалы, нанооптика.

1. Введение

Исследования в области комбинационного рассеяния света – одна из наиболее ярких страниц истории физики в Московском университете. Фундаментальные результаты экспериментов Л.И. Мандельштама и Г.Д. Ландсберга по наблюдению комбинационного рассеяния света в кристаллическом кварце [1, 2], выполненных независимо от исследований Ч.В.Рамана и К.С.Кришнана по наблюдению неупругого рассеяния света в жидкостях [3], принадлежат к числу наиболее значимых достижений физиков МГУ. Открытие вынужденного [4–6] и когерентного [7] режимов комбинационного рассеяния привело к появлению новых лазерных методов спектроскопии и исследования быстропротекающих процессов передачи энергии в молекулярных и атомных системах [8–12], к развитию техники квантового управления [13], а также методов лазерного охлаждения атомов [14, 15] и эффективного преобразования частоты лазерного излучения [12].

Когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС) [8–12] является одним из наиболее широко распространенных, эффективных и элегантных методов нелинейной спектроскопии. КАРС как физическое явление впервые наблюдалось около 40 лет назад в пионерской работе П.Д.Мэйкера и Р.У.Терхьюна [7]. Учеными Московского университета, основоположниками отечественной школы нелинейной оптики, внесен выдающийся вклад в развитие техники КАРС [8]. В начале 1970-х годов на

физическом факультете МГУ под руководством С.А.Ахманова были выполнены первые эксперименты по КАРС-спектроскопии с использованием перестраиваемых по частоте оптических параметрических генераторов света [16], продемонстрировавшие уникальные возможности метода КАРС и открывшие новую эпоху в лазерной спектроскопии. Н.И.Коротеевым с сотрудниками разработана и реализована методика поляризационного подавления когерентного фона в спектрах КАРС [17, 18], позволившая существенно повысить чувствительность и спектральное разрешение метода КАРС-спектроскопии.

Современная техника КАРС [19, 20] обеспечивает высокое пространственное, временное и спектральное разрешение при исследовании возбужденных газовых сред, плазмы, пламен и процессов горения, а также активно используется для когерентной микроскопии биологических объектов [21] и ионизованных пространственно-неоднородных газовых сред [22]. КАРС-ренессанс последних лет связан с достижениями в области фемтосекундной КАРС-спектроскопии [13], трехмерной КАРС-микроскопии [21] и когерентно-управляемого КАРС [23]. Использование волноводных режимов нелинейно-оптических взаимодействий [24], включая КАРС в полых фотонно-кристаллических волноводах [25], обеспечивает радикальное увеличение чувствительности КАРС-спектроскопии.

В настоящей работе показано, что методика КАРС открывает широкие возможности для метрологии нанокompозитных материалов и других систем нанооптики. Представлены результаты экспериментального исследования спектра КАРС комбинационно-активных колебаний молекул азота в газовой фазе в мезопористой матрице аэрогеля диоксида кремния. Профиль спектра КАРС в этих условиях формируется вследствие интерференции резонансной части нелинейно-оптической восприимчивости, связанной с молекулами азота, а также относящегося к наноструктуре нерезонансного вклада и может быть использован для измерения локальных значений оптических характеристик наноструктур и нанокompо-

С.О.Коноров, В.П.Митрохин, А.Б.Федотов, А.М. Жёлтиков. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы
И.В.Смирнова. Institut für Verfahrenstechnik, Technische Universität Berlin, Strasse des 17 Juni 135, 10623 Berlin, Germany
А.Б.Федотов, А.М. Жёлтиков. Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 6 августа 2004 г.

зитных материалов (наноКАРС). Накануне исторического юбилея, 250-летия Московского государственного университета, авторы посвящают свою работу создателям школы оптической физики МГУ – первопроходцам спектроскопии и основоположникам нелинейной оптики.

2. Теория наноКАРС

Метод КАРС-спектроскопии основан на когерентном возбуждении комбинационно-активных мод среды в поле бигармонической накачки и на зондировании сфазированных таким образом возбуждений среды с помощью пробного светового поля. Разность частот полей бигармонической накачки ω_1 и ω_2 в спектроскопии КАРС сканируется вблизи частоты комбинационного резонанса Ω ($\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega$, см. вставку на рис.1), что обеспечивает высокую эффективность и селективность метода. Рассеяние пробного поля с частотой ω_3 на когерентно возбужденных комбинационных модах среды приводит к возникновению антистоксова сигнала с частотой $\omega_a = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 = \omega_3 + \Omega$. Спектр КАРС, несущий информацию о свойствах исследуемой среды, формируется в результате интерференции резонансной части нелинейно-оптической восприимчивости $\chi_r^{(3)} = \chi_r^{(3)}(\omega_a; \omega_1, -\omega_2, \omega_3)$, относящейся к комбинационно-активным модам, и нерезонансной составляющей нелинейной восприимчивости $\chi_{nr}^{(3)} = \chi_{nr}^{(3)}(\omega_a; \omega_1, -\omega_2, \omega_3)$. В скалярной теории КАРС интенсивность антистоксова сигнала представляется в виде [8, 9]

$$I_a \propto |\chi_{nr}^{(3)} + \chi_r^{(3)}|^2 I_1 I_2 I_3, \quad (1)$$

где I_1, I_2, I_3 – интенсивности полей накачки и пробного поля.

Нерезонансная составляющая нелинейно-оптической восприимчивости часто ограничивает чувствительность спектроскопии КАРС, маскируя резонансы комбинационного рассеяния в спектрах нелинейного сигнала. В ряде случаев, однако, интерференция резонансной и нерезонансной составляющих нелинейно-оптической восприимчивости в спектрах КАРС может использоваться для восстановления информации о фазе резонансной части $\chi^{(3)}$, а также для измерения нелинейностей оптических материалов [26, 27].

Обобщим скалярную теорию КАРС на случай наноконструктивных материалов. Рассмотрим наноконструктивную систему, состоящую из материалов с диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ и нелинейно-оптическими восприимчивостями $\chi_1^{(3)}, \chi_2^{(3)}$. Правило сложения нелинейно-оптических восприимчивостей для такой системы записывается следующим образом [28, 29]:

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)} = \frac{1}{f_1} \left| \frac{\partial \varepsilon_{\text{eff}}}{\partial \varepsilon_1} \right| \left(\frac{\partial \varepsilon_{\text{eff}}}{\partial \varepsilon_1} \right) \chi_1^{(3)} + \frac{1}{f_2} \left| \frac{\partial \varepsilon_{\text{eff}}}{\partial \varepsilon_2} \right| \left(\frac{\partial \varepsilon_{\text{eff}}}{\partial \varepsilon_2} \right) \chi_2^{(3)}, \quad (2)$$

где f_1 и f_2 – объемные факторы заполнения для материалов, образующих наноконструктив. Эффективная диэлектрическая проницаемость ε_{eff} наноконструктива определяется диэлектрическими проницаемостями и объемными факторами заполнения образующих наноструктуру материалов, а также морфологией наноконструктива. В случае пористых материалов хорошее приближение для ε_{eff} часто удается получить на основе использования формулы Брюггемана [30]:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{\text{eff}}} = 0. \quad (3)$$

Предлагаемая техника КАРС-метрологии наноконструктивных материалов основана на использовании опорного профиля спектра КАРС (спектры КАРС измерены с высокой точностью для широкого класса комбинационно-активных колебаний в молекулах) в качестве пробного контура для получения информации о локальных параметрах наноструктуры, влияние которой проявляется в искажении пробного спектрального профиля КАРС. Рассмотрим случай комбинационного резонанса лоренцевой формы,

$$\chi_1^{(3)} = -\frac{\bar{\chi}^{(3)}}{1 + \Delta}, \quad (4)$$

где $\Delta = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega)/\Gamma$ – отстройка разности частот полей бигармонической накачки $\omega_1 - \omega_2$ от частоты комбинационно-активной моды Ω , нормированная на ширину линии Γ . С учетом (1)–(4) выражение для интенсивности сигнала наноКАРС в этом случае может быть записано в следующем виде:

$$I_a \propto \left| \frac{1}{f_1} \left| \frac{\partial \varepsilon_{\text{eff}}}{\partial \varepsilon_1} \right| \left(\frac{\partial \varepsilon_{\text{eff}}}{\partial \varepsilon_1} \right) \frac{\bar{\chi}^{(3)} \Delta}{1 + \Delta^2} - \frac{1}{f_2} \left| \frac{\partial \varepsilon_{\text{eff}}}{\partial \varepsilon_2} \right| \left(\frac{\partial \varepsilon_{\text{eff}}}{\partial \varepsilon_2} \right) \chi_2^{(3)} \right|^2 + \left| \frac{1}{f_1} \left(\frac{\partial \varepsilon_{\text{eff}}}{\partial \varepsilon_1} \right)^2 \frac{\bar{\chi}^{(3)}}{1 + \Delta^2} \right|^2. \quad (5)$$

Как следует из формулы (5), наличие наноструктурированной матрицы приводит к изменению профиля спектра КАРС (рис.1). С высокой точностью прокалиброванные спектральные профили КАРС при этих условиях могут использоваться для измерения локальных характеристик наноструктурированных материалов.

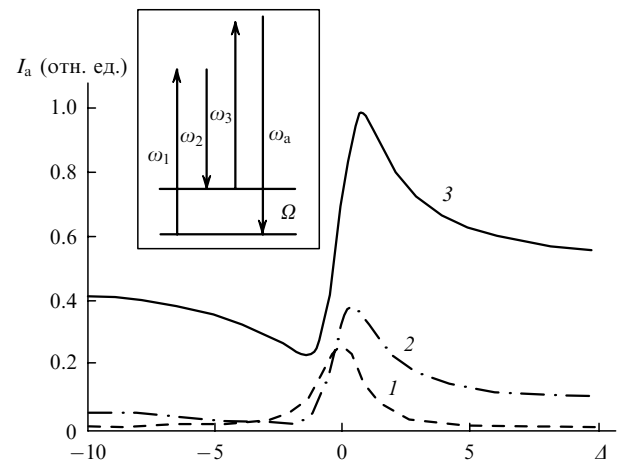


Рис.1. Интенсивность сигнала КАРС из бинарного наноконструктива (состоит из материалов с диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_1 = 1$ и $\varepsilon_2 = 2.25$, объемными факторами заполнения f_1 и $f_2 = 1 - f_1$ и нелинейно-оптическими восприимчивостями $\chi_1^{(3)} = -\bar{\chi}^{(3)}/(1 + \Delta)$ и $\chi_2^{(3)}$), рассчитанная как функция нормированной частотной отстройки от комбинационного резонанса $\Delta = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega)/\Gamma$ для $|\bar{\chi}^{(3)}|/|\chi_2^{(3)}| = 0.01, f_2 = 0$ (кривая 1), 0.02 (2) и 0.05 (3). На вставке приведена диаграмма процесса КАРС.

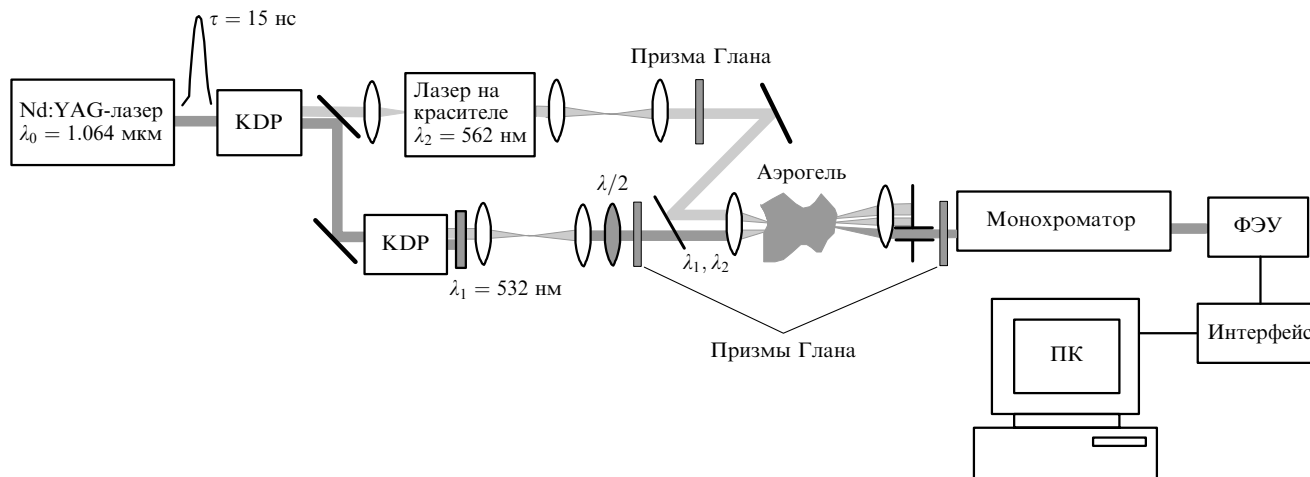


Рис.2. Схема экспериментальной установки для КАРС-спектроскопии нанокompозитных материалов на основе аэрогелей.

3. Техника эксперимента

В качестве нанокompозитной системы в наших экспериментах использовался образец мезопористого аэрогеля диоксида кремния. Технология получения аэрогеля основана на гидролизе алкоксида металла [31, 32]. При конденсации продукта реакции гидролиза образуется гель оксида металла, а экстракция растворителей из образовавшегося геля в сверхкритическом режиме приводит к образованию аэрогеля. Уникальные для нелинейной оптики свойства аэрогелей обусловлены их низкой плотностью ($0.003\text{--}0.15\text{ г/см}^3$) и высокой пористостью (90 % – 99 %). Открытая структура пор в аэрогеле может быть использована при создании высокопористых матриц для материалов с высокими нелинейностями, а также при разработке сенсоров, основанных на методах лазерной спектроскопии.

В наших экспериментах исследовался спектр двухчастотного КАРС ($\omega_1 = \omega_3$, $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$) комбинационно-активных колебаний молекул азота и толуола в мезопористой матрице аэрогеля диоксида кремния с характерным размером пор 8–15 нм и пористостью 97 % – 98 %. Содержание молекул азота в порах аэрогеля соответствовало естественной концентрации молекулярного азота в атмосферном воздухе при нормальных условиях. Молекулы толуола инфильтрировались в аэрогель в виде паров при помещении образца на кювету с раствором толуола.

В качестве задающего генератора лазерной системы (рис.2) использовался Nd:YAG-лазер, работающий в режиме модуляции добротности и позволяющий получать импульсы излучения с длиной волны 1.064 мкм и длительностью 15 нс. Удвоение частоты усиленных наносекундных импульсов излучения Nd:YAG-лазера производилось при помощи кристалла KDP. Излучение второй гармоники служило одной из волн накачки в схеме КАРС (частота ω_1). В качестве второй волны накачки (частота ω_2) использовалось излучение перестраиваемого по частоте лазера на растворе органического красителя сульфородамин 101. Состояние поляризации полей накачки и пробного поля задавалось с помощью призм Глана и поляризационных пластин. Анализатором поляризации служила призма Глана, установленная за нанокompозитным образцом. Волны накачки совмещались на дихроичном зеркале и фокусировались в ис-

следуемый образец с помощью сферической линзы. Энергии импульсов накачки с частотами ω_1 и ω_2 варьировались в диапазоне 10–200 мкДж (излучение второй гармоники) и 10–80 мкДж соответственно.

Лазер на красителе настраивался таким образом, чтобы частота ω_2 генерируемого им излучения удовлетворяла условию комбинационного резонанса $\omega_1 - \omega_2 = \Omega$ с комбинационно-активным переходом молекулярного азота с частотой $\Omega = 2331\text{ см}^{-1}$ или толуола с частотой 1004 см^{-1} . Сигнал КАРС, генерируемый на комбинационно-активных колебаниях молекулярного азота или толуола (вставка на рис.1), коллимировался сферической линзой, отделялся от излучения накачки системой оптических фильтров, проходил через монохроматор и регистрировался с помощью ФЭУ (рис.2).

4. Обсуждение результатов

Даже в условиях комбинационного резонанса нелинейно-оптическая восприимчивость третьего порядка газофазного молекулярного азота существенно ниже нерезонансной восприимчивости оксида кремния, $|\bar{\chi}^{(3)}|/|\chi_2^{(3)}| \ll 1$. Высокая пористость аэрогелевой матрицы позволяет, однако, надежно регистрировать сигнал КАРС с длиной волны 473 нм и анализировать его спектральный профиль (рис.3). Для исследования влияния мезопористой матрицы на форму спектра КАРС проводилось сравнение профиля комбинационного резонанса в спектре КАРС, связанного с колебанием с частотой 2331 см^{-1} находящихся в атмосферном воздухе молекул азота (штриховая линия 1), и молекул азота, содержащихся в порах аэрогеля при нормальных условиях (точка, соединенные для удобства линией 2). Как следует из представленных на рис.3 экспериментальных данных, влияние высокопористой матрицы проявляется в искажении профиля спектра КАРС. Кривой 3 на рис.3 представлен результат аппроксимации экспериментальных данных по формуле (5) для отношения нелинейно-оптических восприимчивостей $|\bar{\chi}_{N_2}^{(3)}|/|\chi_{\text{аэрогель}}^{(3)}| = 0.002$, характерного для исследуемого нанокompозита, в поляризационной схеме КАРС, реализующейся в данных экспериментах. В целом, как видно из рис.3, теоретическая кривая качественно правильно описывает результаты экспериментов. Незначительные расхождения теоретических и экспериментальных данных могут быть связаны с отклонением

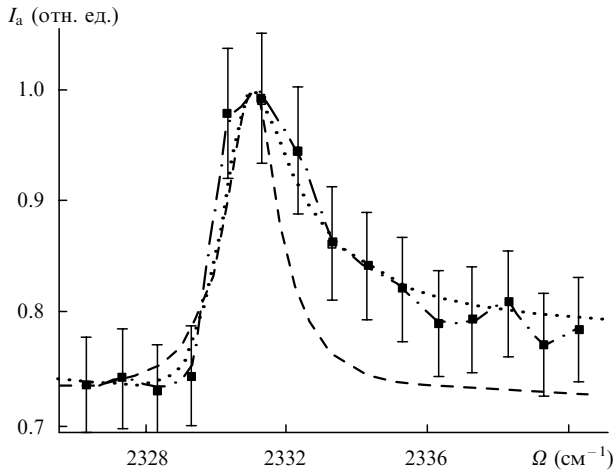


Рис.3. Профиль резонанса в спектре КАРС комбинационно-активных колебаний молекул азота (частота – 2331 см⁻¹), находящихся в воздухе при нормальных условиях (кривая 1), и молекул азота, содержащихся в порах аэрогеля при нормальных условиях (точки и кривая 2); пунктирной кривой 3 показана теоретическая аппроксимация экспериментальных данных по формуле (5) для $|\bar{\chi}_{N_2}^{(3)}|/|\chi_{aerogel}^{(3)}| = 0.002$ в поляризационной конфигурации, реализованной в эксперименте.

спектральной формы линии от лоренцева профиля (см., напр., [33]). Качественное согласие результатов расчета и эксперимента указывает на применимость моделей, основанных на приближении эффективной среды, для описания спектров КАРС комбинационно-активных колебаний молекул в газовой фазе, содержащихся в мезопорах аэрогелей.

На рис.4 представлены спектры КАРС молекул толуола из стандартной кюветы (штриховая линия) и из мезопористой матрицы аэрогеля (точки). Показательно изменение спектрального профиля КАРС при переходе от режима $|\bar{\chi}^{(3)}|/|\chi_{nr}^{(3)}| \gg 1$, характерного для раствора толуола в стандартной кювете, к режиму наноКАРС с низким содержанием комбинационно-активных частиц. Чувствительность спектрального профиля КАРС к соотношению между резонансной частью нелинейно-оптической восприимчивости, связанной в данном случае с молекулами толуола, и нерезонансной составляющей $\chi^{(3)}$

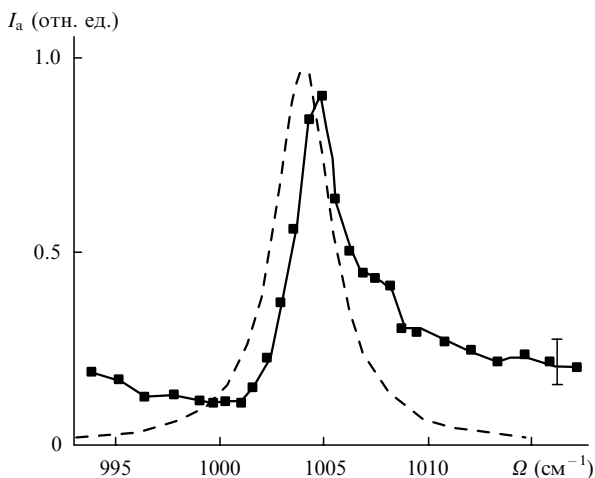


Рис.4. Спектр сигнала КАРС, связанного с комбинационно-активным колебанием молекул толуола, для раствора толуола в стандартной кювете (штриховая кривая) и паров толуола в порах аэрогеля (точки).

указывает на возможность использования методики КАРС для определения локальных параметров нанокompозитных материалов. Эффекты локального усиления поля накачки в области пор [29] приводят к увеличению резонансной составляющей сигнала КАРС (см. также [34]). Данное явление может быть использовано для создания высокочувствительных сенсоров, а также эффективных оптических модуляторов и переключателей на основе высокопористых нанокompозитных материалов со структурой аэрогелей.

5. Заключение

Представленные в настоящей работе результаты экспериментальных и теоретических исследований спектра КАРС комбинационно-активных колебаний молекул в газовой фазе, содержащихся в мезопористой матрице со структурой аэрогеля, показывают, что методика КАРС открывает широкие возможности для метрологии нанокompозитных материалов и других систем нанооптики. Профиль спектра КАРС в этих условиях формируется в результате интерференции резонансной части нелинейно-оптической восприимчивости, связанной с содержащимися в порах аэрогеля молекулами азота, и нерезонансного вклада, относящегося к мезопористой матрице. Комбинационно-активные моды газовой фазы молекулярного азота приводят к возникновению интенсивных резонансов в спектре КАРС, служащих в качестве пробных спектральных профилей для измерения локальных значений оптических характеристик нанокompозитного материала, таких как пористость и эффективный показатель преломления.

Авторы искренне признательны П.К.Кашкарову, Л.А.Голованю и С.В.Заботнову за плодотворные дискуссии. Работа выполнена при поддержке гранта МД-42.2003.02 Президента Российской Федерации, грантов РФФИ (№ 03-02-16929, 03-02-20002-БНТС, 04-02-39002-ГФЕН2004 и 04-02-81036-Бел2004), грантов ИНТАС № 03-51-5037 и 03-51-5288, а также грантов Американского фонда гражданских исследований и разработок (CRDF, проект RP2-2558) и Европейского офиса научных исследований (проект 62558-04-P-6043).

1. Мандельштам Л.И., Ландсберг Г.С. *ЖРФХО*, **60**, 335 (1928).
2. Landsberg G., Mandelstam L. *Naturwissenschaften*, **16**, 557 (1928).
3. Raman C.V., Krishnan K.S. *Nature*, **121**, 501 (1928).
4. Woodbury E.J., Ng W.K. *Proc. IRE*, **50**, 2347 (1962).
5. Hellwarth R.W. *Phys. Rev.*, **130**, 1850 (1963).
6. Garmire E., Pandarese E., Townes C.H. *Phys. Rev. Lett.*, **11**, 160 (1963).
7. Maker P.D., Terhune R.W. *Phys. Rev. A*, **137**, 801 (1965).
8. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света* (М.: Наука, 1981).
9. Eesley G.L. *Coherent Raman Spectroscopy* (Oxford: Pergamon, 1981).
10. Druet S.A.J., Taran J.-P.E. *Prog. Quantum Electron.*, **7**, 1 (1981).
11. Eckbreth A.C. *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species* (Cambridge, MA: Abacus, 1988).
12. Желтиков А.М., Коротеев Н.И. *УФН*, **170**, 1203 (1999)
13. Kiefer W. (Ed.) *Femtosecond Coherent Raman Spectroscopy. Spec. Issue J. Raman Spectrosc.*, **31** (1/2) (2000).
14. Heinzen D.J., Wineland D.J. *Phys. Rev. A*, **42**, 2977 (1990).
15. Monroe C., Meekhof D.M., King B.E., Jefferts S.R., Itano W.M., Wineland D.J., Gould P. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4011 (1995).
16. Ахманов С.А., Дмитриев В.Г., Ковригин А.И., Коротеев Н.И., Тункин В.Г., Холодных А.И. *Письма в ЖЭТФ*, **15**, 600 (1972).
17. Korotееv N.I., Endemann M., Byer R.L. *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 398

- (1979).
18. Асланян Л.С., Бункин А.Ф., Коротеев Н.И. *Оптика и спектроскопия*, **46**, 165 (1979).
 19. Radi P., Zheltikov A.M. (Eds). *Nonlinear Raman Spectroscopy. Spec. Issue J. Raman Spectrosc.*, **33** (11/12) (2002).
 20. Radi P., Zheltikov A.M. (Eds). *Nonlinear Raman Spectroscopy II. Spec. Issue J. Raman Spectrosc.*, **34**, (12) (2003).
 21. Zumbusch A., Holtom G.R., Sunney Xie X. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4142 (1999).
 22. Akimov D.A., Konorov S.O., Sidorov-Biryukov D.A., Naumov A.N., Fedotov A.B., Zheltikov A.M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4749**, 101 (2002).
 23. Dudovich N., Oron D., Silberberg Y. *Nature*, **418**, 512 (2002).
 24. Желтиков А.М. *УФН*, **172**, 743 (2002).
 25. Konorov S.O., Sidorov-Biryukov D.A., Bugar I., Chorvat D. Jr., Chorvat D., Serebryannikov E.E., Bloemer M.J., Scalora M., Miles R.B., Zheltikov A.M. *Phys. Rev. A*, **70**, 023807 (2004).
 26. Levenson M.D., Flytzanis C., Bloembergen N. *Phys. Rev. B*, **6**, 3962 (1972).
 27. Levenson M.D., Bloembergen N. *Phys. Rev. B*, **10**, 4447 (1974).
 28. Zeng X.C., Bergman D.J., Hui P.M., Stroud D. *Phys. Rev. B*, **38**, 10970 (1988).
 29. Sipe J.E., Boyd R.W. *Phys. Rev. A*, **46**, 1614 (1992).
 30. Bruggeman D.A.G. *Ann. Phys.*, **24**, 636 (1935).
 31. Fricke J. (Ed.) *Aerogels* (Berlin: Springer, 1986).
 32. Smirnova I., Arlt W. *J. Sol-Gel Science Technol.*, **28**, 175 (2003).
 33. Dreier T., Schiff G., Suvernev A.A. *J. Chem. Phys.*, **100**, 6275 (1994).
 34. Zheltikov A.M. *J. Opt. Soc. Am. B*, in press.