

Ю.Э. Гейнц, А.А. Землянов, Е.К. Чистякова

ВЫНУЖДЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ИЗОЛИРОВАННЫМИ ПРОЗРАЧНЫМИ КАПЛЯМИ

Представлен обзор известных экспериментальных данных по процессу вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) света в слабопоглощающих каплях микронного размера. Рассмотрены энергетические, временные, угловые характеристики данного процесса. Обсуждаются физические предпосылки возникновения эффекта ВКР в сферических частицах и его теоретическая модель. Рассмотрены также явления вынужденной флюоресценции (lasing) каплей, когерентного антистоксового рассеяния (CARS) и экспериментальные методики измерения физико-химических свойств изолированных каплей на основе эффекта ВКР.

Введение

Нелинейно-оптические резонансные эффекты в слабопоглощающей жидкости (вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР), рассеяние Бриллюэна–Мандельштама, генерация излучения на лазерных переходах) известны в научной литературе достаточно давно. Однако только в последнее время было обнаружено, что для жидкости, находящейся в дисперсном состоянии, проявление данных эффектов имеет свои характерные особенности [1–5, 12–36]. Это касается как пространственно-временной структуры сигнала рассеяния (<пиковая> структура спектра в пределах рамановского контура, запаздывание рассеянного сигнала относительно импульса накачки) [12–20], так и пороговых характеристик (существенное снижение порога ВКР в каплях по сравнению со сплошной средой) [3].

Основной предпосылкой возникновения резонансных нелинейно-оптических эффектов в микронных частицах является наличие в них резонансов внутреннего оптического поля (MDR's – morphology-dependent resonances) [1, 6–11]. Эти резонансы наблюдаются при определенных значениях параметра дифракции частицы $\rho = 2\pi a/\lambda$, $\rho \gg 1$ (где a – радиус капли; λ – длина волны лазерного излучения) и характеризуются порядком и номером моды парциальной электромагнитной волны, собственно и давшей резонанс. Резонансы могут быть достаточно узкими с добротностью $\geq 10^{20}$ для однородной, прозрачной сферической капли. На практике значения ρ , как правило, достигают величин $10^6 - 10^8$ [3]. Это связано как с ненулевым поглощением жидкости, так и с отклонением формы капли от идеальной сферы вследствие капиллярных колебаний.

Необходимо отметить, что хотя качественную картину процессов вынужденного рассеяния света микрочастицами можно считать более или менее ясной, в научной литературе не существует теоретических моделей данного процесса. Большинство публикаций по этой тематике является экспериментальными работами, что связано, по-видимому, помимо новизны данного направления исследований, со значительной громоздкостью математического аппарата теории дифракции Ми, требующего для получения конкретных результатов проведения численных расчетов.

Настоящая статья представляет собой обзор известных экспериментальных данных по процессу ВКР в каплях микронного размера, выполненный нами с целью систематизации результатов и выявления закономерностей процесса вынужденного комбинационного рассеяния в сферических частицах.

2. Резонансы внутреннего оптического поля в слабопоглощающих каплях

Как известно, с квантовой точки зрения явление комбинационного рассеяния состоит в том, что один фотон падающего света с энергией $\hbar\omega$ (\hbar – постоянная Планка; ω – частота излучения) поглощается молекулой, а другой фотон с энергией $\hbar\omega'$ испускается. Энергия, рав-

ная $\hbar(\omega - \omega')$, поглощается веществом, за счет чего возбуждаются собственные колебания молекул на частоте $\Delta\omega$. ВКР возникает лишь при достаточно большой интенсивности падающего света. При малых интенсивностях падающей волны происходит самопроизвольное (спонтанное) комбинационное рассеяние, когда тепловые колебания молекул происходят хаотически (некогерентно). Интенсивность рассеянного света при этом мала (в $1 \text{ см}^3 \sim 10^{-8} - 10^{-6}$ от интенсивности падающего света [28]), а его частота ω' отличается от частоты падающего света на величину $\Delta\omega$, равную частоте колебаний микрочастиц. При очень большой интенсивности падающего света в среде появляются нелинейные эффекты. На ее микрочастицы действуют не только силы с частотами падающего ω и рассеянного ω' излучений, но также сила, действующая на разностной частоте $\Delta\omega$, т.е. на частоте собственных колебаний микрочастиц, что приводит к резонансному возбуждению колебаний.

Возбуждение внутримолекулярных колебаний при ВКР происходит в тех случаях, когда вынужденное рассеяние света протекает в веществе, состояние которого близко к равновесному. При этом частота ω' рассеянного света меньше частоты падающего излучения $\omega' = \omega - \Delta\omega$ (стоксов процесс). При вынужденном рассеянии света возможно не только возбуждение движения микрочастиц, но и его подавление, если начальное состояние вещества не является равновесным и $\omega' = \omega + \Delta\omega$ (антистоксов процесс).

Из теории дифракции электромагнитной волны на диэлектрической сфере (теория Ми) известно, что при $\rho \gg 1$ внутреннее оптическое поле в ней характеризуется наличием множества пиков с перепадом интенсивности в $\sim 10 - 100$ раз [25]. При этом максимальные значения внутреннего оптического поля достигаются вблизи поверхности капли. Однако, как показали исследования, при совершенно определенных, фиксированных значениях радиуса капли внутреннее оптическое поле может многократно усиливаться, особенно в областях максимумов (в $10^4 - 10^6$ раз) [6–8]. Подобный эффект получил название «резонансы внутреннего оптического поля» и рассматривается как собственные колебательные (резонансные) моды капли – сферического резонатора. Заметим, что наличие резонансов внутреннего оптического поля (в дальнейшем – MDR's), которое следует непосредственно из теории Ми, сначала было обнаружено экспериментально по наличию пиков в рассеянном сигнале [7].

Используя обозначения [25], составляющие электромагнитного поля внутри однородной сферической частицы запишем в виде

$$\begin{aligned}
 E_r &= \frac{E_0 \cos\varphi}{k_i^2 r^2} \sum_{n=1}^{\infty} c_n n(n+1) \Psi_n(k_i r) Q_n(\theta) \sin\theta; \\
 E_\theta &= \frac{E_0 \cos\varphi}{k_i r} \sum_{n=1}^{\infty} \{c_n Y'_n(k_i r) S_n(\theta) + i b_n \Psi_n(k_i r) Q_n(\theta)\}; \\
 E_\varphi &= -\frac{E_0 \sin\varphi}{k_i r} \sum_{n=1}^{\infty} \{c_n Y'_n(k_i r) Q_n(\theta) + i b_n \Psi_n(k_i r) S_n(\theta)\}; \\
 H_r &= -\frac{E_0 \sin\varphi}{k_i k_0 r^2} \sum_{n=1}^{\infty} b_n n(n+1) \Psi_n(k_i r) Q_n(\theta) \sin\theta; \\
 H_\theta &= -\frac{E_0 \sin\varphi}{k_0 r} \sum_{n=1}^{\infty} \{b_n Y'_n(k_i r) S_n(\theta) + i c_n \Psi_n(k_i r) Q_n(\theta)\}; \\
 H_\varphi &= -\frac{E_0 \cos\varphi}{k_0 r} \sum_{n=1}^{\infty} \{b_n Y'_n(k_i r) Q_n(\theta) + i c_n \Psi_n(k_i r) S_n(\theta)\}.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь штрихи означают производные по аргументу, указанному под знаком функции; $k_i = 2\pi m_i / \lambda$ – волновое число; k_0 – волновое число в вакууме; r, θ, φ – сферические координаты точки внутри частицы; E_0 – напряженность электрического поля в падающей волне; H – напряженность магнитного поля; c_n, b_n – амплитуды парциальных волн.

Степень неоднородности внутреннего оптического поля в частице характеризуют, как правило, отношением

$$B = \frac{E_r E_r^* + E_\theta E_\theta^* + E_\varphi E_\varphi^*}{E_0^2},$$

учитывающим взаимодействие поля падающей волны с веществом в объеме частицы (фактор неоднородности внутреннего поля).

Из выражений для составляющих электрических E_i и магнитных H_i полей внутри капли видно, что поведение внутреннего электромагнитного поля полностью определяется амплитудами парциальных волн c_n и b_n :

$$\begin{aligned} c_n &= i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{m}{\xi_n(\rho) \Psi'_n(m\rho) - m \xi'_n(\rho) \Psi_n(m\rho)}; \\ b_n &= i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{-m}{\xi'_n(\rho) \Psi_n(m\rho) - m \xi_n(\rho) \Psi'_n(m\rho)}. \end{aligned} \quad (3)$$

MDR's связаны с нулями знаменателей в выражениях для c_n и b_n , а местоположение этих нулей определяется только величинами $m=m_i/m_0$ ($m_i=n_i+i\kappa_i$ – комплексный показатель преломления вещества капли; m_0 – для среды) и ρ . Таким образом, для поиска MDR's необходимо определить положение нулей по шкале ρ в знаменателях c_n и b_n [23].

Для данного конкретного значения индекса n , вообще говоря, существует бесконечный набор значений параметра дифракции $\rho_n^1 < \rho_n^2 < \rho_n^3 < \rho_n^l$ при которых c_n или b_n имеют максимальное значение (MDR's). MDR's для коэффициентов c_n^l соответствуют резонансным TH_n^l парциальным волнам, а для $b_n^l - TE_n^l$.

Исследования [21, 22] показали, что:

- 1) $\rho_n^l \sim n$;
- 2) относительная высота и ширина резонансного пика для данного значения моды n соответственно понижаются и увеличиваются с ростом порядка l ;
- 3) обратный процесс наблюдается при фиксации l и увеличении n ;
- 4) расстояние между последовательными MDR's (по оси ρ) (между b_n^l и b_{n+1}^l или c_n^l и c_{n+1}^l) при условии $\rho \gg 1$, $n \sim \rho$ и $m\rho \geq n$ может быть приближенно вычислено из выражения [11]

$$\Delta\rho \cong \text{arctg} \left[\sqrt{\frac{(|m|^2 - 1)}{|m|}} \right] \frac{1}{\sqrt{|m|^2 - 1}}$$

и не зависит, как видно, ни от ρ , ни от n ;

5) при $\rho < 1$ никаких MDR's не наблюдается. Это говорит о том, что наличие MDR's в сферических частицах связано не с интерференцией парциальных волн внутри капли, а с суммированием высокочастотных составляющих (с большими n), то есть с симметрией капли, и поэтому для несферических частиц резонансы не наблюдаются;

6) резонансная структура поля внутри капли зависит от порядка l . Установлено [6], что TE_n^l резонансная мода имеет l пиков между поверхностью и центром капли (если рассматривать главное сечение), а TH_n^l мода – $(l+1)$ пик (имеются в виду только наиболее <сильные> резонансы). Для цилиндрических частиц (как для TE_n^l , так и для TH_n^l волн) наблюдается l высоких пиков.

Для больших капель с $\rho \sim n \gg 1$ выражения для составляющих внутреннего электромагнитного поля (1) существенно упрощаются, что позволяет получить асимптотические выражения для основных характеристик MDR's [37]:

для положения (по оси ρ) ρ_n^l :

$$n_i \rho_n^l = v + 2^{-1/3} \alpha_l v^{1/3} - \frac{P}{(n_i^2 - 1)^{1/2}} + \left(\frac{3}{10} 2^{-2/3}\right) \alpha_l^2 v^{-1/3} - \frac{2^{-1/3} P (n_i^2 - 2 P^{2/3})}{(n_i^2 - 1)^{3/2}} \alpha_l v^{-2/3} + O(v^{-1});$$

$P = n_i$ для TE ; $P = 1/n_i$ для TH ;

для полуширины Γ_n^l :

$\Gamma_n^l = 1 / N_1 \xi^2(\rho_n^l)$, $N_1 = n_i^2 - 1$ для TE ;

$N_1 = (n_i^2 - 1) [\mu^2 + \mu^2 / (n^2 - 1)]$, для TH ;

для расстояния между резонансами $\Delta \rho_n^l$:

$$n_i \Delta \rho_n^l = 1 + \frac{2^{1/3}}{3} \alpha_i v^{-2/3} - \frac{2^{-2/3}}{10} \alpha_i^2 v^{-4/3} + \left[\frac{2^{2/3} P (n_i^2 - 2 P^{2/3})}{3 (n_i^2 - 1)^{2/3}} - \frac{2^{-1/3}}{9} \right] \alpha_i v^{-5/3} + O(v^{-2}),$$

где коэффициент $v = n + 1/2$; $\mu = v / \rho_n^l$; α_i – i -й корень функции $Ai(-z)$.

Представленные выше формулы являются следствием асимптотического поведения функций Бесселя ξ_n и ψ_n , и поэтому точность данных формул достаточно высока (отличие от точных значений, вычисленных по формулам Ми, составляет менее 0,1 %) и возрастает с увеличением порядка n . Известны и другие приближенные формулы для вычисления значений ρ_n^l , Γ_n^l и $\Delta \rho_n^l$, например формулы, полученные в [38]. Однако они имеют существенно более низкую точность.

Отдельно остановимся на влиянии показателя поглощения вещества капли k на MDR's. Увеличение k ($k \ll 1$) приводит прежде всего к снижению интенсивности самых высоких приповерхностных пиков и подавлению резонансов высоких порядков (большие l , т.е. исчезает <волнистость> в спектре). Замечено, что наличие поглощения практически не приводит к смещению пиков MDR's по шкале ρ [16]. Более того, даже если частица неоднородна, в непоглощающую жидкость, например, добавлены твердые частицы сильно поглощающего материала (гематит в глицерине [6]), то спектр MDR's очень близок к спектру для однородной капли с некоторым эффективным значением k .

Рассмотрим физический механизм возникновения ВКР в сферической капле. Теоретическая модель генерации ВКР микронными каплями базируется на наличии MDR's в слабопоглощающих каплях с $\rho \gg 1$. В таких частицах, как было отмечено, падающее поле в основном фокусируется передней поверхностью капли в область, находящуюся недалеко от задней поверхности (рис. 1). Входной резонанс (input resonance) достигается, когда длина волны падающего излучения λ_L настроена на один из MDR's. В этом случае оптическое поле в капле возрастает в сотни раз в основном вблизи сферической поверхности капли. Выходной резонанс (output resonance) достигается, когда одна из длин волн λ_S вторичной эмиссии (например, комбинационного рассеяния или флуоресценции) попадает в какой-либо из MDR's. Для таких длин волн каплю можно рассматривать как оптический резонатор со своими собственными модами. Потери в таком резонаторе обусловлены как поглощением вещества, так и частичным выходом излучения сквозь поверхность капли.

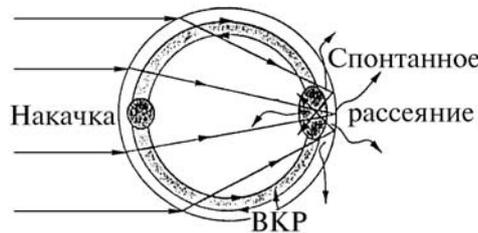


Рис. 1. Схема лучей падающего пучка и пространственное распределение полей накачки и ВКР в капле [17]

Очевидно, что спонтанное комбинационное рассеяние происходит повсюду в капле, но наибольшее усиление оно получает в области фокального объема падающего излучения. Часть волн из спектра спонтанного комбинационного рассеяния покидает каплю, другая часть распространяется вдоль сферической поверхности по кругу за счет полного внутреннего отра-

жения (рис. 1). На своем пути эти волны как ослабляются, так и усиливаются. Если для какой-либо (или каких-либо) λ_s выполняется условие выходного резонанса, то усиление начинает доминировать над поглощением и в какой-то момент времени появляется вынужденное рассеяние. С точки зрения <капля – сферический резонатор>, поле ВКР можно трактовать как стоячую волну, образованную суперпозицией электромагнитных волн, распространяющихся навстречу друг другу вдоль сферической поверхности капли.

Таким образом, необходимым условием возникновения ВКР в сферических слабопоглощающих каплях можно считать выполнение условия выходного (на λ_s) резонанса. При этом соответствующий резонанс должен иметь достаточно высокую добротность. Ситуация, когда в частице реализуются одновременно как входной, так и выходной резонансы, достаточно трудно реализуемы. В этом случае, очевидно, следует ожидать существенного понижения энергетического порога ВКР за счет усиления поля накачки внутри капли [3].

3. Вынужденная флюоресценция (<lasing>) в прозрачных каплях ВКР высоких порядков (multi order Stokes)

Свое название <lasing> данный эффект получил по аналогии с генерацией излучения в лазерах на красителях. В прозрачные капли (которые, как было показано выше, можно трактовать как сферические резонаторы) вводятся молекулы оптически активного красителя (например, родамина 6 G, кумарина 481). При облучении их лазерным излучением в определенном спектральном диапазоне они начинают активно флюоресцировать. Механизм возникновения вынужденной флюоресценции в остальном подобен ВКР с той лишь разницей, что поскольку спектр спонтанной флюоресценции достаточно широк, то в его пределах <помещаются> много различных MDR's на разных длинах волн (рис. 2). На рис. 2 показаны флюоресценция и поглощение для жидкости в объеме. В области частот излучения A генерация неустойчива. В области B наблюдалась последовательность квазипериодических пиков излучения. ВКР зарегистрировано на $\lambda = 630$ нм.

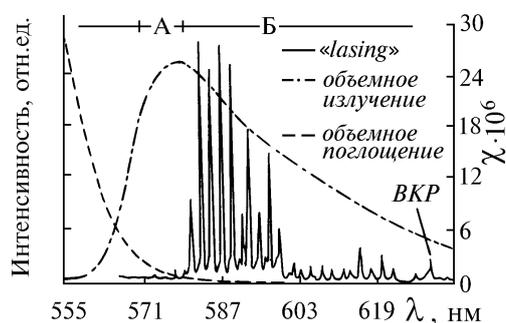


Рис. 2. Типичные спектры излучения для капель эталона с радиусом 12 мкм, смешанных с родамином 6 G [30]

В подкрашенных каплях может возникать также ВКР в основной жидкости, но данный эффект гораздо слабее флюоресценции молекул красителя и на начальных стадиях процесса подавляется ею. Однако после <высвечивания> молекул красителя пики ВКР основной жидкости уже могут быть экспериментально обнаружены [31].

Возникающая в капле первая стоксова составляющая ВКР при ее достаточно высокой интенсивности может служить накачкой для второй стоксовой составляющей [19]. При этом, естественно, необходимо выполнение условий входного и выходного резонансов в капле соответственно для 1-го и 2-го порядков стоксовых составляющих. В экспериментах наблюдалась эмиссия ВКР вплоть до 14-го порядка (в каплях CCl_4) [19]. Характерной особенностью генерации ВКР высоких порядков в каплях (в отличие от оптической ячейки) является их высокая интенсивность (относительно первого порядка Стокса). Это связано с тем, что если для 1-го порядка Стокса, который накачивается падающим излучением, длина основной накачки составляет только часть радиуса капли (фокальный объем), то для 2-го порядка Стокса (накачиваемого первым порядком) длина накачки равна примерно $2\pi a_0$.

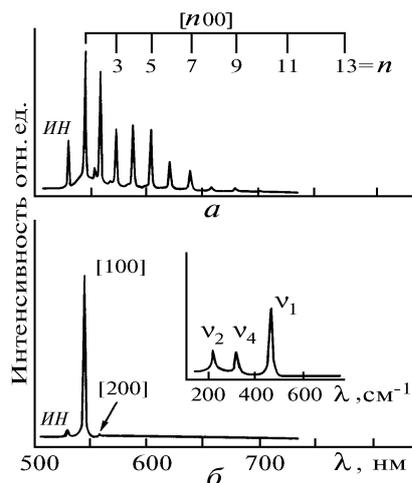


Рис. 3. Спектр ВКР от одиночных капель CCl_4 с $a = 35$ мкм (а) и CCl_4 в 11-см ячейке (б) [19]. На врезке показан спектр спонтанного комбинационного рассеяния в 1-см ячейке, содержащей CCl_4 ИИ – излучение накачки

Таким образом, спектр ВКР (или <lasing>'а) в каплях представляет собой, как правило, последовательность равноотстоящих пиков, соответствующих стоксовым составляющим разных порядков: $\omega_{is} = \omega_L - i\omega_S$, где ω_S – частота первой стоксовой линии (i – целое число, $i > 0$). Если жидкость в капле является смесью или раствором соли, то спектр уже более сложный. Это суперпозиция двух или более спектров от основной жидкости и от растворенных веществ [29]. На рис. 3 приведены типичные спектры ВКР в каплях CCl_4 и в оптической ячейке. Здесь также показано расположение трех основных стоксовых составляющих CCl_4 с частотами $\nu_1 = 459$, $\nu_2 = 218$, $\nu_4 = 314$ см^{-1} ; [n00] обозначает n -й порядок стоксовой эмиссии с частотным сдвигом ν_1 . В экспериментах использовался Nd:YAG-лазер с модулированной добротностью, излучение которого (вторая гармоника, $\lambda = 0,532$ мкм) фокусировалось на струю капель. Средняя интенсивность в фокусе составляла ~ 1 ГВт/см². Сигнал ВКР детектировался многоканальным оптическим анализатором, фон упругого рассеяния на каплях блокировался светофильтрами.

4. Когерентное антистоксово рассеяние (CARS)

Явление когерентного антистоксова рассеяния (в дальнейшем CARS – coherent antiStokes Raman scattering) в отличие от стоксова рассеяния требует выполнения условия фазового синхронизма. Причем, как следует из экспериментов [13, 32], на интенсивность CARS в каплях практически не оказывает влияния наличие входного резонанса для падающей и (или) стоксовой волны. Это говорит о том, что условие фазового синхронизма не может выполняться вдоль окружности капли. Оно может быть выполнено только в направлении распространения накачивающей ω_L и стоксовой волны ω_S и заключается в определенном соотношении направлений волновых векторов накачки \mathbf{k}_L и стоксовой волны \mathbf{k}_S , когда условия для взаимодействия этих волн наиболее благоприятны.

Поскольку возникающее при комбинационном рассеянии поле стоксова излучения распространено вдоль внешней поверхности частицы и условие фазового синхронизма с полем накачки не выполняется, то получить сигнал CARS в эксперименте возможно только при одновременном освещении капли волной накачки (ω_L) и излучением с частотой, равной частоте стоксовой эмиссии ω_S (рис. 4).

Эксперименты показали [13], что в каплях эталона максимум сигнала CARS наблюдается при внешнем угле между ω_L и ω_S $\theta \approx 1,5^\circ$. В то же время угловая зависимость амплитуды CARS в оптической ячейке имеет максимум при $\theta \approx 2,8^\circ$, она симметрична и менее уширена, чем в случае CARS от капель. Отмеченные выше различия могут быть объяснены особенностью внутреннего распределения полей ω_L и ω_S .

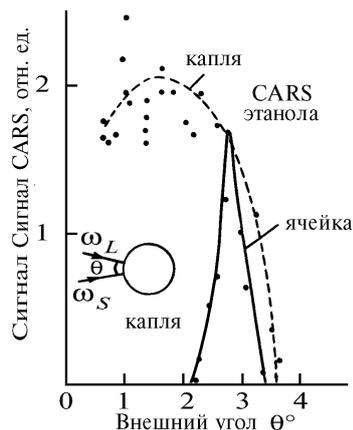


Рис. 4. Зависимость сигнала CARS от капель этанола и этанола в ячейке как функции внешнего угла между двумя входными пучками с ω_L и ω_S [13]

Наличие сферической поверхности капли вносит дополнительный сдвиг в волновые векторы: $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_i + \Delta\mathbf{k}$, т.е. θ уширяется симметрично в обе стороны от значения $\theta \approx 2,8^\circ$ для плоских волн. А поскольку перекрытие фокальных объемов взаимодействия волн с ω_L и ω_S максимально при коллинеарной геометрии, т.е. при $\theta = 0^\circ$, то угол оптимального фазового синхронизма смещается в сторону более малых углов.

Таким образом, наличие условия фазового синхронизма для CARS говорит о том, что процесс CARS (как и любой процесс когерентного смещения волн) происходит в основном в пределах фокального объема в капле, где перекрываются две волны с ω_L и ω_S . Антистоксова волна слабо зависит от наличия MDR's и не приводит к характерной резонансной структуре спектра CARS.

5. Временные характеристики ВКР в частицах

Одним из основных отличий процесса генерации ВКР в каплях от генерации ВКР в сплошной среде является наличие временной задержки появления ВКР по сравнению с началом воздействия на каплю импульса накачки [10, 15, 30, 33]. Поскольку и в том, и в другом случаях сам механизм возникновения ВКР в жидкости один и тот же, то причину задержки Δt следует, очевидно, искать в особенности генерации ВКР в малом объеме. В рамках принятой модели процесса ВКР наличие времени Δt с необходимостью следует из конечности времени формирования сигнала ВКР. То есть подобно возникновению стимулированного излучения в лазере, или, точнее, в оптическом резонаторе, световая волна должна совершить определенное число проходов от зеркала к зеркалу (в капле – вдоль поверхности по окружности, где роль зеркала выполняет полное внутреннее отражение от поверхности), чтобы сформировалось достаточно мощное излучение, которое могло бы быть зарегистрировано экспериментально.

Типичные значения Δt в экспериментах с микронными каплями лежат в интервале $1 \leq \Delta t \leq 10$ нс [30] и практически не зависят от размера частицы. Это говорит о том, что в формировании ВКР основную роль играют MDR's с одним и тем же (по порядку величины) значением добротности $Q \sim 10^5 - 10^6$.

Совершенно иная картина наблюдается при изменении интенсивности накачки I_L . Время задержки обнаруживает заметную зависимость от I_L , причем Δt растет при уменьшении I_L и уменьшается с ростом I_L [33]. Данное обстоятельство мы обсудим ниже.

В экспериментах [15, 33] также изучалось время, необходимое для инициирования более высоких порядков ВКР (рис. 5). Оказалось, что при одних и тех же условиях задержка, скажем, 2-й стоксовой составляющей $\Delta t_2 < \Delta t$. Этот факт объясняется разными механизмами генерации 1-й стоксовой составляющей и составляющими более высоких порядков.

Первая стоксова составляющая формируется из поля спонтанного комбинационного рассеяния, или <шума> E_S , которое возбуждается падающим полем E_0 в фокальном объеме:

$$\partial E_S / \partial r \sim \chi^{(3)} E_0 E_0^* E_S,$$

где $\chi^{(3)}$ – третий момент (в разложении по E_0) электрической восприимчивости жидкости; r – расстояние, пройденное волной E_S вдоль окружности капли. Формирование же 2-го порядка Стокса (E_{2S}) связано не столько со спонтанным комбинационным рассеянием (E_{2S}), сколько с процессом параметрического (четырёхволнового) смешения волн:

$$\partial E_{2S} / \partial r \sim \chi^{(3)} E_0 E_0^* E_{2S} + \chi^{(3)} E_0^* E_0 E_S \exp(i \Delta k r). \quad (4)$$

В формуле (4) $\Delta k = k_{2S} + k_0 - 2 k_S$, что отражает условие фазового синхронизма для волны E_{2S} . Именно второе слагаемое в правой части (4) обеспечивает быстрый рост E_{2S} на начальном этапе формирования 2-й составляющей Стокса. При $r > l_{coh} = \pi / \Delta k$ (где l_{coh} – длина когерентности) экспонента в правой части (4) подавляет параметрическое усиление (второе слагаемое), но вступает в действие первое слагаемое, поскольку поле E_{2S} уже достаточно сильное, обеспечивая дальнейший экспоненциальный рост 2-й составляющей Стокса.

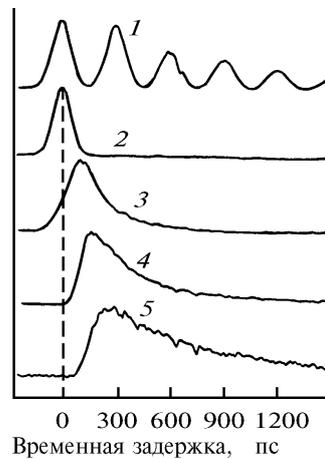


Рис. 5. Временные профили сигналов от капель этанола ($a_0 = 45$ мкм) [15]: на выходе интерферометра Фабри–Перо (1); входное излучение (2); упругое рассеяние от капли (3); 1-я стоксова составляющая ВКР (4); 2-я стоксова составляющая ВКР (5)

Из приведенных выражений, в частности, следует, что увеличение интенсивности накачки ($E_0 E_0^*$) приводит к более быстрому росту интенсивности как 1-й, так и 2-й составляющих Стокса и, следовательно, к уменьшению Δt и Δt_2 .

Длительность сигнала ВКР τ также варьируется с изменением I_L , а именно τ растет с уменьшением I_L [13]. Кроме того, при возбуждении ВКР сверхкороткими импульсами ($\tau_p \sim 100$ пс) излучение ВКР наблюдается и после окончания импульса накачки, причем $\tau / \tau_p \sim 100 \div 500$. Длительность сигнала ВКР напрямую связана с добротностью MDR, <ответственного> за данный комбинационный сигнал, поскольку время <высвечивания> $\tau \cong Q / \omega_S$. Очевидно, что отмеченная зависимость τ от I_L может быть объяснена ухудшением резонансных свойств капли при повышении интенсивности накачки, поскольку достаточно сильное ВКР на первой стоксовой составляющей возбуждает вторую составляющую и т.д., а следовательно, существенная часть энергии основной моды расходуется на генерацию других мод.

6. Применение нелинейных резонансных эффектов для измерения микрофизических параметров капель

Как следует из предыдущего изложения, спектральное положение резонансных пиков в рассеянном сигнале от капель однозначно определяется радиусом, формой и показателем преломления частицы. Поэтому любые изменения радиуса (формы) капли $\Delta a/a$ приводят к соответствующим изменениям в положении резонансных пиков ($\Delta \lambda / \lambda$): $(\Delta a/a) = \Delta \lambda / \lambda$. Умень-

шение радиуса капли приводит к сдвигу спектра резонансов в сторону более коротких длин волн, а увеличение – в красную область.

При добавлении в каплю молекул сильно флюоресцирующего красителя аналогичные пички (MDR's) наблюдаются и в спектре вынужденной флюоресценции (lasing). Поскольку интенсивность их значительно выше, чем ВКР, постольку экспериментально наблюдать сдвиг пичков в спектре флюоресценции значительно удобнее.

Данная идея была реализована в [18]. Струя высокомономерных капель, производимых аэрозольным генератором <колеблющееся отверстие> (vibrating orifice), падала сверху вниз в луче интенсивного лазера. Капли ($a_0 \sim 30$ мкм) освещались сфокусированным излучением N_2 -лазера, вызывающим флюоресценцию в молекулах красителя (этанол+кумарин 481). Флюоресценция фиксировалась спектральным прибором. Капли, падая вниз, испарялись, следовательно, изменялось спектральное положение резонансов. Так, смещение по шкале длин волн MDR's на $\Delta\lambda = 0,11$ мкм соответствовало уменьшению радиуса капли Δr на 0,71 мкм.

Предполагается, что данная методика, в частности, может быть применена при исследовании скоростей испарения массива капель горячего для выяснения процессов взаимодействия их между собой.

При изучении поверхностных колебаний капель они дополнительно подвергались воздействию мощного Ag^+ -лазера, и лишь затем возбуждалась флюоресценция N_2 -лазером. Сфероидальные колебания капли приводят к смещению всего спектра резонансов флюоресценции либо в синюю область (для вытянутого сфероида), либо в красную (для сплющенного сфероида). Измеряя частоту колебаний f_2 и константу затухания колебаний τ_2 , можно вычислить коэффициент поверхностного натяжения жидкости σ и кинематическую вязкость ν_k , так как

$$f_2^2 = 2\sigma/\pi^2 \rho_{lq} a^2, \quad \tau_2 = a^2/5 \nu_k,$$

где ρ_{lq} – плотность жидкости.

Авторы [34, 35] создали и экспериментально реализовали эффективный алгоритм, позволяющий по резонансному спектру от сферических жидких частиц определять их радиус. Весь процесс измерения полностью автоматизирован и заключается в том, что на вход компьютера подается участок резонансного спектра, предварительно записанный спектральным прибором и оцифрованный. Затем в действие вступает специальная программа, ядром которой является блок распознавания резонансных пичков. В результате ее работы образуется массив, содержащий положение и высоту пичков, который затем сравнивается с соответствующим участком библиотечного массива, рассчитанного по теории Ми для различных значений радиуса капли до получения требуемой степени совпадения. Точность измерения радиуса a_0 данной методики оценена авторами как $\epsilon \approx 0,03\%$. Необходимо отметить, что до начала измерений требуется предварительная информация о величине показателя преломления жидкости.

В [36] данная методика получила дальнейшее развитие. Была повышена точность измерений вследствие того, что, во-первых, анализировался уже более протяженный участок спектра, включающий свыше ста резонансных пичков, а во-вторых, в алгоритме были учтены дисперсия показателя преломления за счет охлаждения приповерхностных слоев капли при ее испарении, дополнительные радиационные потери в капле, вызванные наличием микровключений в жидкости.

Очевидно, что рассмотренный выше алгоритм применим к изолированным каплям или к потоку высокомономерных капель и совершенно не применим к полидисперсным системам, каковыми являются, например, аэрозоли из распылительных форсунок, а также атмосферные аэрозоли. Поэтому в [17] был предложен иной способ, идея которого основана на зависимости энергетического порога генерации вынужденного излучения (ВКР, lasing) от размера капель. Действительно, чем больше частица, тем выше добротность MDR's и тем меньше потери MDR's фотонов, а следовательно, тем ниже интенсивность накачки, требуемая для возбуждения вынужденного излучения. Поэтому при фиксированном уровне накачки I_L ВКР-сигнал будет регистрироваться от капель с радиусом, больше некоторого порогового $a_0(I_L)$. При известной массовой концентрации частиц, а также зависимости $I_L(a_0)$ можно получить гистограмму счетной концентрации аэрозоля.

Интересными, на наш взгляд, являются эксперименты по измерению характеристик ВКР от водного аэрозоля в реальной атмосфере. Так, в [26, 27] измерения формы, положения, ширины спектра комбинационного рассеяния проводились в плотных водяных дымках, туманах и осадках. Использовался моностатический лидар с излучателем на второй гармонике Nd:YAG-лазера. Мощность лазерного источника составляла ~ 13 МВт в импульсе (интенсивность порядка $0,5$ ГВт/см²). Расходимость излучения по уровню $0,8$ была порядка $0,1^\circ$. Сигнал принимался с участка трассы длиной $1,5$ км с начальной задержкой 30 м, соответствующей <тене-вой> зоне лидара. Принимаемый сигнал нормировался на линию комбинационного рассеяния от атмосферного азота. Исследовалась стоксова область валентных колебаний жидкой фазы воды с частотным сдвигом $\sim 3000\text{--}3800$ см⁻¹. На рис. 6 приведены распределения относительных интенсивностей для случая спонтанного комбинационного рассеяния воды и для случая ВКР при зондировании водного аэрозоля в атмосфере.

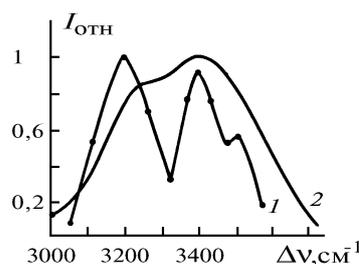


Рис. 6. Распределение относительных интенсивностей в спектрах: 1 – ВКР, 2 – спонтанное комбинационное рассеяние [26]

Из рис. 6 видно, что полуширины отдельных линий в спектре ВКР значительно меньше полуширин соответствующих линий в спектре спонтанного рассеяния. Более того, было обнаружено, что соотношение интенсивностей этих линий, а также положение их центров зависит от микроструктуры и водности аэрозоля. Например, при переходе от зондирования тумана к зондированию дождя и неизменной мощности лазерной накачки наблюдалось обращение интенсивностей в дублете Ферми в спектре комбинационного рассеяния жидкой фазы. Данный эффект авторы объясняют изменением знака обратного резонанса Ферми при увеличении мощности накачки в процессе встречного ВКР-усиления на системе водных капель.

7. Заключение

Итак, коротко сформулируем основные закономерности процесса ВКР в прозрачных каплях. Спектр ВКР состоит из набора квазипериодических пиков, в пределах спонтанного рамановского контура, каждый из которых ассоциируется с конкретной собственной колебательной модой капли – резонатора (рис. 7). Интенсивность пика зависит как от номера резонансной моды, так и от ее порядка. Чем больше радиус капли, тем выше добротность MDR's, тем плотнее они расположены по шкале ρ и, следовательно, тем легче достигается порог генерации ВКР. Увеличение коэффициента поглощения вещества капли приводит к снижению интенсивности ВКР, при этом спектральное положение MDR's практически не смещается.

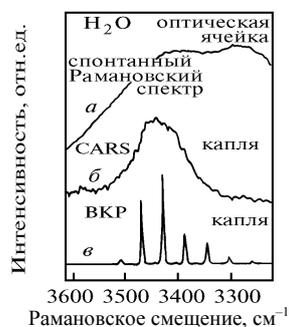


Рис. 7. Спектры [33]: спонтанный рамановский спектр H₂O в 1-см оптической ячейке (а); CARS (б) и ВКР (в) в каплях H₂O с $a_0 \sim 30$ мкм

Длительность сигнала ВКР пропорциональна добротности соответствующей резонансной моды, определяющей время жизни MDR's фотонов в капле. Сам сигнал ВКР возникает с некоторой временной задержкой относительно начала импульса накачки. Она связана с необходимостью многократного пробега комбинационной волны вдоль поверхности капли для набора достаточной для регистрации в эксперименте интенсивности. Величина задержки слабо зависит от размера частицы и определяется в основном величиной квантового выхода процесса спонтанного комбинационного рассеяния в жидкости.

1. Pinnick R.G., Biswas A., Chylek P., Armstrong R.L. // Opt. Lett. 1988. V. 13. P. 494–496.
2. Biswas A., Latifi H., Armstrong R.L., Pinnick R.G. // Phys. Rev. A. 1989. V. 40. №12. P. 7413–7416.
3. Pinnick R.G., Biswas A., Pendleton J., Armstrong R.L. // App. Opt. 1992. V. 31. №3. P. 987–996.
4. Xie J.-G., Ruekgauer T.E., Armstrong R.L., Pinnick R.G. // Opt. Lett. 1991. V. 16. №17. P. 1310–1312.
5. Xie J.-G., Ruekgauer T.E., Pinnick R.G., Armstrong R.L. // Opt. Lett. 1991. V. 16. №23. P. 1817–1819.
6. Chylek P., Pendleton J.D., Pinnick R.G., // Appl. Opt. 1985. V. 24. №23. P. 3940–3942.
7. Chylek P., Kiehl J.T., Ko M.K.W. // Appl. Opt. 1978. V. 17. №19. P. 3019–3021.
8. Chylek P., Lin H.B., Eversole J.D., Campillo A.J. // Opt. Lett. 1991. V. 16. №22. P. 1723–1725.
9. Chylek P., Ngo D., Pinnick R.G. // Opt. Soc. Am. A, 1981. V. 20. №10. P. 1803–1814.
10. Chylek P., Biswas A., Pinnick R.G. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. №19. P. 1642–1644.
11. Chylek P. // J. Opt. Soc. Am. 1976. V. 66. №3. P. 285–287.
12. Qian S.-H., Snow J.B., Chang R.K. // Opt. Lett. 1985. V. 10. №10. P. 499–501.
13. Chang R.K., Qian S.-X., Eickmans J. // Proceedings of the Methods of Laser Spectroscopy Symposium. Israel. 1985. P. 1–10.
14. Snow J.B., Quan S.-H., Chang R.K. // Opt. News. 1986. V. 12. №5. P. 5–7.
15. Zhang J.-H., Leach D.H., Chang R.K. // Opt. Lett. 1988. V. 13. №4. P. 270–272.
16. Zhang J.-H., Chen G., Chang R.K. // J. Opt. Soc. Am. B, 1990. V. 7. №1. P. 108–115.
17. Serpengurel A., Swindal J., Chang R.K. // Appl. Opt. 1992. V. 31. №18. P. 3543–3551.
18. Tzeng H.-M., Long M.B., Chang R.K., Barber P.W. // SPIE. 1985. V. 573. P. 80–83.
19. Qian S.-X., Chang R.K. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. №9. P. 926–929.
20. Qian S.-X., Snow J.B., Tzeng H.-M., Chang R.K. // Reprint Series. 1986. V. 231. P. 486–488.
21. Rosasco G.J., Bennett H.S. // J. Opt. Soc. Am. 1978. V. 68. №9. P. 1242–1250.
22. Conwell P.R., Barber P.W., Rushforth C.K. // J. Opt. Soc. Am. A, 1984. V. 1. №1. P. 62–66.
23. Lin H.B., Eversole J.D., Campillo A.J. // Opt. Lett. 1992. V. 17. №11. P. 828–830.
24. Ashkin A., Dziedzic J.M. // Appl. Opt. 1981. V. 20. №10. P. 1803–1814.
25. Пришивалко А.П. Оптические и тепловые поля внутри светорассеивающих частиц. Минск: Наука и техника, 1983. 190 с.
26. Копвиллем У.Х., Букин О.А., Чудновский В.М. и др. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. Вып. 2. С. 306–309.
27. Букин О.А., Копвиллем У.Х., Столярчук С.Ю., Тяпкин В.А. // ЖПС. 1983. Т. 38. С. 778.
28. Сушинский М.М. Вынужденное рассеяние света. М.: Наука, 1985. 176 с.
29. Biswas A., Armstrong R.L., Pinnick R.G. // Opt. Lett. 1990. V. 15. P. 1191–1193.
30. Biswas A., Latifi H., Armstrong R.L., Pinnick R.G. // Opt. Lett. 1989. V. 14. P. 214–216.
31. Latifi H., Biswas A., Armstrong R.L., Pinnick R.G. // Appl. Opt. 1990. V. 29. P. 5387–5392.
32. Qian S.-X., Snow J.B., Chang R.K. // Opt. Lett. 1985. V. 10. P. 499–501.
33. Hsieh W.-F., Tzeng H.-M., Chang R.K. // Opt. Lett. 1988. V. 13. P. 497–499.
34. Conwell P.R., Rushforth C.K., Barber R.E., Hill S.C. // J. Opt. Soc. Am. A, 1984. V. 1. №1. P. 1181–1187.
35. Hill S.C., Rushforth C.K., Barber R.E., Conwell P.R. // Appl. Opt. V. 24. P. 2380–2390.
36. Eversole J.D., Lin H.-B., Huston A.L. et al. // J. Opt. Soc. Am. B, 1993. V. 10. P. 1955–1968.
37. Lam C.C., Leung P.T., Yuong R. // J. Opt. Soc. Am. 1992. V. 9. P. 1585–1592.
38. Probert-Zones J.R. // J. Opt. Soc. Am. A, 1984. V. 1. P. 822–830

Институт оптики атмосферы
СО РАН, Томск

Поступила в редакцию
29 декабря 1993 г.

Yu.E. Geints, A.A. Zemlyanov, E.K. Chistyakova. **Stimulated Raman Scattering of Light by Isolated Transparent Droplets.**

In this paper we present an overview of experimental data on stimulated Raman scattering of light (SRS) by weakly absorbing droplets of micrometr size. We also analyze the energy, temporal, and angular characteristics of process. Physical grounding of the SRS effect in spherical particles and theoretical model of this process are discussed in the paper. We also consider in our overview the lasing and CARS effects in droplets and experimental techniques for studying the physicochemical properties of isolated droplets based on the SRS effect.