

ОПТИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 53.084

ПОДАВЛЕНИЕ ПАРАЗИТНОГО ФОНА
В НИЗКОЧАСТОТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА*

Н. В. Суровцев

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1
E-mail: lab21@iae.nsk.su*

Предложен монохроматор, применение которого позволяет подавлять паразитное излучение лазера, доводя до уровня, требуемого для низкочастотной ($<100 \text{ см}^{-1}$) спектроскопии комбинационного рассеяния света. Монохроматор имеет высокое спектральное разрешение, включает в себя малое число оптических элементов и легко встраивается в оптическую схему эксперимента. Эффект от применения монохроматора в спектроскопии низкочастотного комбинационного рассеяния света проиллюстрирован на тестовых образцах.

Ключевые слова: спектроскопия, комбинационное рассеяние света, лазерное излучение.

DOI: 10.15372/AUT20170308

Введение. В оптической спектроскопии под монохроматическим лазерным излучением обычно подразумевается спектрально-узкое лазерное излучение и несущественный вклад излучения на других частотах. Для большинства задач спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) требуется лазерное излучение шириной не более 30 ГГц. Многие существующие лазеры удовлетворяют этому условию. В спектроскопии КРС измеряют спектры неупругого рассеяния света, частота которого изменяется за счёт генерации колебательных мод в образце. Такие процессы обычно малоинтенсивны, поэтому в спектроскопии КРС часто возникает необходимость измерять столь малые потоки света, что упругое рассеяние лазерного излучения в образце может в 10^{10} раз превосходить по интенсивности полезный сигнал. В этом случае присутствие в лазерном пучке дополнительного (паразитного) излучения в спектральной области, где находится полезный сигнал, может сильно исказить измеряемый спектр за счёт упругого рассеяния в образце. Таким образом, возникает задача подавления паразитного излучения в лазерном пучке. В некоторых случаях необходимо, чтобы спектральная плотность паразитного излучения была в 10^{10} – 10^{12} раз меньше основной лазерной генерации.

Причины появления паразитного вклада в лазерном излучении разные для лазеров различного типа. В полупроводниковых лазерах это может быть прямое излучение с лазерного перехода, в газовых лазерах — генерация излучения в плазме как на основных компонентах, так и на примесях, в твердотельных лазерах на редкоземельных элементах фон может создаваться накачкой и/или её второй гармоникой. Спектральная плотность мощности паразитного излучения также сильно варьируется. Например, для полупроводникового лазера "Tiger" (фирма "Sacher Lasertechnik") она находится на уровне 10^{-4} – 10^{-5} от линии генерации при спектральной отстройке около 100 см^{-1} (согласно инструкции к лазеру),

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00664).

а в твердотельном лазере "Millenia" (фирма "Spectra Physics") паразитный вклад может быть $\sim 10^{-10}$ от линии генерации при спектральной отстройке от 30 до 100 см^{-1} (это результаты наших измерений, они представлены далее в работе и относятся к конкретному экземпляру лазера). Хотя некоторые лазеры можно применять в спектроскопии КРС без предварительной спектральной чистки, но как показывает опыт, для любого лазера существует такая задача в спектроскопии КРС, когда необходимо дополнительное подавление паразитного излучения.

Пути решения проблемы. Проблема подавления паразитного излучения (или просто ненужных генерационных линий лазера) хорошо известна в спектроскопии КРС. На заре спектроскопии КРС для этих целей использовались призмы или набор из нескольких призм, поставленных под углом Брюстера. Такие решения имеют ряд недостатков и не подходят для спектроскопии низкочастотного ($< 100 \text{ см}^{-1}$) комбинационного рассеяния света из-за своего низкого спектрального разрешения. Сейчас для подавления паразитного излучения применяют узкие интерференционные фильтры со спектральной шириной в несколько нанометров, высоким коэффициентом пропускания для лазерной линии (30–50 %) и высоким коэффициентом отражения ($\sim 10^6$) вне контура пропускания. Поиск показал, что в настоящее время других коммерчески доступных решений для задачи подавления паразитного излучения лазеров не находится. Доминирование на рынке интерференционных фильтров связано с тем, что они имеют разумную цену, удобны в использовании и обладают хорошими техническими характеристиками. Эти фильтры являются отличным решением для большинства задач спектроскопии КРС, за исключением низкочастотного КРС. Для того чтобы решать задачи низкочастотного КРС, необходимо подавлять вклад паразитного излучения до уровня $\sim 10^{-10}$ при рамановском сдвиге порядка 3–50 см^{-1} . Насколько известно автору данной работы, коммерческие предложения интерференционных фильтров в видимом диапазоне длин волн с такими параметрами отсутствуют.

Альтернативой интерференционным фильтрам могут служить решения в виде монохроматоров с дифракционными решётками. Ранее такие решения применялись на базе монохроматоров со схемой Черни — Турнера с двумя зеркалами [1]. Будем называть для краткости монохроматор с дифракционной решёткой, который служит для подавления паразитного излучения в лазерном пучке, чистящим «предмонохроматором». У решения в виде предмонохроматора с классической схемой Черни — Турнера есть несколько недостатков. Это решение громоздкое и требует значительных усилий по интеграции в существующую оптическую схему. Последнее обстоятельство приводит к тому, что когда экспериментатору хочется обойтись без чистящего предмонохроматора, чтобы «сэкономить» интенсивность лазерного пучка, необходимо модифицировать и дополнительно юстировать оптическую схему.

В предлагаемой работе описывается конструкция предмонохроматора в автоколлимационной схеме Черни — Турнера, использующая одну и ту же щель для ввода в монохроматор и вывода из него лазерного излучения. Схема предмонохроматора состоит из минимума элементов и позволяет удобно встроить его в оптическую схему. Для достижения согласования предмонохроматора с оптической схемой юстируется только дифракционная решётка. Опыт работы (около семи лет) с предмонохроматором показал, что его технические характеристики дали возможность выполнить все задачи низкочастотной спектроскопии КРС, решаемые в лаборатории спектроскопии конденсированных сред Института автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН. В частности, с применением предмонохроматора впервые в мире были получены низкочастотные спектры КРС газовых гидратов инертных газов [2] и фосфолипидных мембран [3]. Сложность перечисленных задач состояла в том, что необходимо было измерять низкочастотные спектры КРС от оптически непрозрачных мутных образцов, которые дают высокий фон упругого рассеяния. В этих работах получены спектры КРС с рамановской отстройкой, достигающей

4–10 см⁻¹ от частоты возбуждающего излучения. Другим примером, в котором спектр КРС от сильно рассеивающих образцов был измерен вплоть до рамановской отстройки ~ 5 см⁻¹, явилась работа [4], где получены спектры КРС от серебряных нанокластеров. Ранее схема предмонохроматора нами не была описана, и данное исследование восполняет этот пробел. Эффект от применения монохроматора в спектроскопии низкочастотного комбинационного рассеяния света проиллюстрирован на двух тестовых образцах.

Описание чистящего предмонохроматора. Схема предмонохроматора показана на рис. 1. В схеме лазерный пучок фокусируется линзой F_1 на микрометрическую щель S предмонохроматора. Использовалась асферическая линза с фокусом 60 мм производства компании «ЛОМО». Вместо неё возможно применение ахроматической склейки с устранёнными сферическими aberrациями (в настоящее время асферические линзы компанией «ЛОМО» не выпускаются). Типичное раскрытие щели S составляло 100 мкм при измерении спектров КРС и 40 мкм при юстировке предмонохроматора. В качестве второго объектива F_2 использован фотографический объектив с фокусом 300 мм. Для этого элемента также может быть рекомендована ахроматическая склейка. Фокус объектива F_2 определяет линейное спектральное разрешение предмонохроматора при данном угловом разрешении. Увеличение диаметра пучка в 5 раз за счёт отношения F_2 к F_1 преследует две цели: первая — увеличение площади освещаемой дифракционной решётки G (см. рис. 1), что в предельном случае определяет спектральное разрешение схемы [1]; вторая цель состоит в уменьшении плотности мощности лазерного излучения, которое воздействует на решётку, так как высокая плотность мощности (~ 1 Вт неуширенного лазерного пучка) приводит к тепловой деформации решётки и существенному ухудшению спектрального разрешения. В автоколлимационной схеме (см. рис. 1) дифракция от решётки G идёт в обратном направлении, что соответствует максимальному спектральному разрешению для решётки с данным числом штрихов. В нашем предмонохроматоре использована нарезная дифракционная решётка с 2400 штрих/мм, соответствующая спектральному разрешению ~ 4 см⁻¹ в области 550 нм при раскрытии щели 100 мкм. На схеме щель S применяется также для вывода дифрагированного излучения. При этом дифракционная решётка наклоняется так, чтобы дифрагированный луч расходился в горизонтальной плоскости с входящим лазерным лучом. Дифрагированный луч направляется далее в оптическую схему установки по измерению КРС с помощью зеркала M .

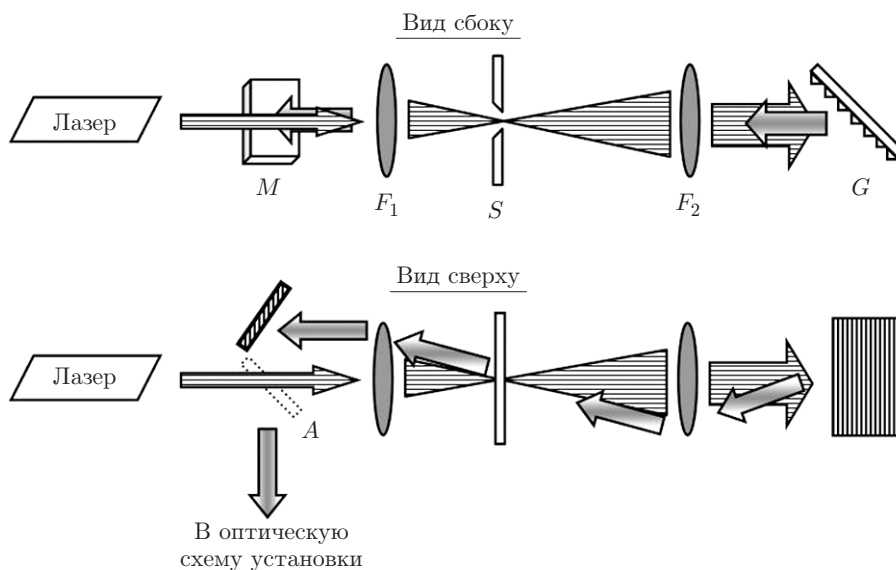


Рис. 1. Схема предмонохроматора

В нашей реализации интенсивность света, вышедшего из предмонохроматора, была около 30 % для длин волн зелёного диапазона (при размере щели 100 мкм). Оценка коэффициента подавления паразитного излучения с отстройкой в диапазоне $10\text{--}100\text{ см}^{-1}$ составляла $\sim 10^2$ раз и более. Эта оценка была получена из сравнения спектров, измеренных с применением и без применения предмонохроматора, как показано далее. Для повышения коэффициента подавления в данной схеме необходимо использовать дифракционную решётку более высокого качества или голографическую решётку. Однако для лазеров с уровнем паразитного фона, как в модели "Millenia" (длина волны 532 нм), достигнутого подавления достаточно для задач, решаемых в нашей лаборатории. Для повышения доли дифрагированного света в схеме можно применить нарезные решётки с оптимальным углом блеска для автоколлимационной схемы.

Достоинством схемы, изображённой на рис. 1, является возможность установки откидного зеркала в позицию А. Тогда при опущенном вниз зеркале применяется предмонохроматор для чистки лазерного луча, а при поднятом зеркале используется вся мощность лазера без предмонохроматора. Процедура перехода между двумя вариантами не требует дополнительной юстировки оптической схемы.

Примеры использования предмонохроматора. Для демонстрации необходимости применения чистящего предмонохроматора и эффективности его работы был рассмотрен следующий объект: тонкая ($\sim 300\text{ мкм}$) пластинка сапфира на металлической поверхности. Сапфир имеет хорошо известные линии КРС, тонкая толщина приводит к малому уровню сигнала КРС, а металлическая пластина обеспечивает интенсивный фон упругого рассеяния света. Исторически исследование спектров КРС от маленьких дефектных областей, сформированных фемтосекундным лазерным импульсом в сапфире, и было первым случаем в нашей практике, когда возникла необходимость подавлять паразитный фон в лазере "Millenia" [5].

На рис. 2 показаны измеренные спектры от сапфировой подложки для двух вариантов эксперимента без предмонохроматора и с его использованием для чистки возбуждающего луча лазера "Millenia". На рисунке видны пики в спектре КРС в областях 380 и 420 см^{-1} , соответствующие фоновым модам кристаллического сапфира. Интенсивность этих пиков составляет $\sim 10^{-10}$ от интенсивности упругого рассеяния. В эксперименте без предмонохроматора измеренный спектр содержит паразитный вклад, выражающийся в широких полосах с максимумами в областях 35 и 80 см^{-1} . Данный вклад отсутствует в случае про-

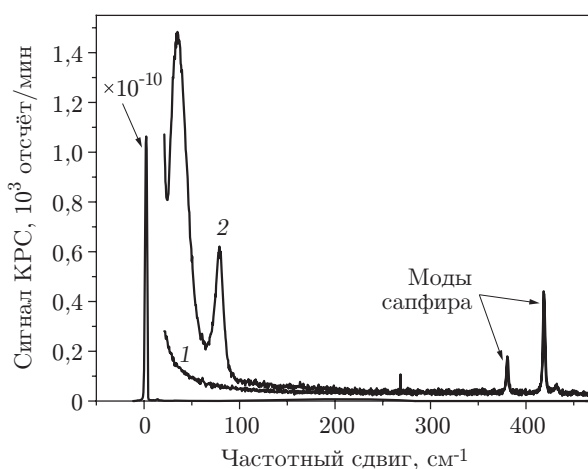


Рис. 2. Экспериментальные спектры комбинационного рассеяния света, измеренные от сильно рассеивающей пластинки сапфира с помощью предмонохроматора (кривая 1) и без использования предмонохроматора (кривая 2)

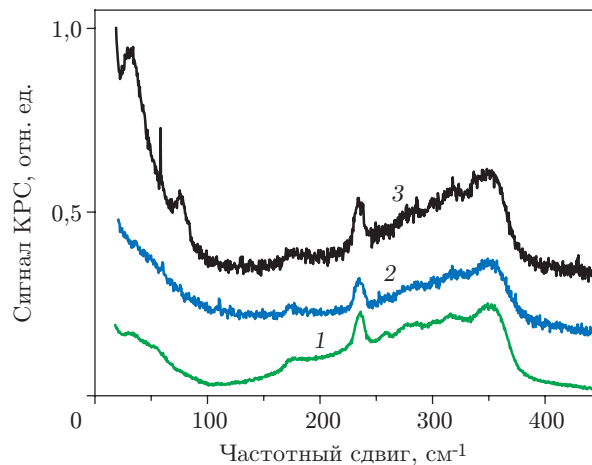


Рис. 3. Экспериментальные спектры КРС, измеренные от монокристаллического NaCl (кривая 1) и от мелкокристаллического порошка NaCl (кривая 2 получена при измерении с использованием предмонохроматора, а кривая 3 — без предмонохроматора). Для удобства спектры смещены относительно друг друга по вертикали

ведения эксперимента с предмонохроматором. Таким образом, отсутствие монохроматора приводит к появлению ложного вклада в измеряемый спектр, а его применение, наоборот, исключает этот вклад.

На рис. 3 показан второй пример. Измерялось КРС второго порядка от кристаллического NaCl (спектр КРС первого порядка запрещён в этом материале). При измерении спектра КРС от монокристаллического прозрачного образца проблема паразитного вклада не возникает, так как упругое рассеяние не настолько велико, чтобы паразитный вклад в измеряемом спектре был заметен. Наблюдаемый широкий спектр здесь соответствует истинному спектру КРС второго порядка от кристаллического NaCl. Однако при измерении спектра КРС от мелкокристаллической поваренной соли вклад упругого рассеяния возрастает на несколько порядков по сравнению с полезным сигналом. Это приводит к тому, что спектр КРС, полученный без предмонохроматора, содержит паразитный вклад в области ниже 100 см^{-1} . Такой вклад устраняется при использовании предмонохроматора.

Заключение. В данной работе обсуждается требование к лазерному пучку при измерении низкочастотного комбинационного рассеяния света от сильно рассеивающих образцов. В этом случае возникает необходимость подавления паразитного фона с относительной отстройкой частоты в диапазоне $3\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ от лазерной генерации. Описана конструкция решёточного монохроматора в автоколлимационной схеме с использованием одной и той же щели для ввода и вывода лазерного излучения. Монохроматор имеет высокое спектральное разрешение, включает в себя малое число оптических элементов и легко встраивается в оптическую схему эксперимента. Эффект от применения монохроматора в спектроскопии низкочастотного комбинационного рассеяния света проиллюстрирован на двух тестовых примерах.

Часть экспериментов была проведена с использованием оборудования ЦКП «Высоко-разрешающая спектроскопия газов и конденсированных сред» в Институте автоматики и электрометрии СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976. 392 с.

2. **Adichtchev S. V., Belosludov V. R., Ildyakov A. V. et al.** Low-frequency Raman scattering in a Xe hydrate // Journ. Phys. Chem. B. 2013. **117**, N 36. P. 10686–10690.
3. **Surovtsev N. V., Dmitriev A. A., Dzuba S. A.** Normal vibrational modes of phospholipid bilayers observed by low-frequency Raman scattering // Phys. Rev. E. 2017. **95**, Is. 3. 032412.
4. **Адищев С. В., Дасько М. В., Свешникова Л. Л. и др.** Низкочастотное комбинационное рассеяние света наночастицами серебра // Автометрия. 2013. **49**, № 3. С. 89–95.
5. **Mizeikis V., Kimura S., Surovtsev N. V. et al.** Formation of amorphous sapphire by a femtosecond laser pulse induced micro-explosion // Appl. Surface Sci. 2009. **255**, N 24. P. 9745–9749.

Поступила в редакцию 20 февраля 2017 г.
