

Д. В. Петров, А. Р. Зарипов

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН
пр. Академический, 10/3, Томск, 634055, Россия*

dpetrov@imces.ru

УСИЛЕНИЕ СИГНАЛОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ВБЛИЗИ СЕРЕБРЯНОЙ ДИФРАКЦИОННОЙ РЕШЕТКИ

Продemonстрирована возможность усиления сигналов комбинационного рассеяния атмосферного азота и кислорода за счет усиления электромагнитного поля вблизи поверхности серебряной дифракционной решетки. Наибольшее увеличение интенсивности сигналов наблюдалось при обеспечении условий возбуждения распространяющихся поверхностных плазмон-поляритонов на решетке и составило ~8 раз.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, газовые среды, распространяющиеся поверхностные плазмон-поляритоны.

Введение

Благодаря своим преимуществам, среди которых оперативность получения результата, отсутствие расходных материалов и возможность контроля любых молекулярных компонентов, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) является привлекательным методом газоанализа [1; 2]. Однако слабая интенсивность сигналов КР в газовой среде ограничивает применение данного метода во многих областях. Одним из путей преодоления данного недостатка является использование эффекта гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР), именуемого в зарубежной литературе Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). Данный эффект заключается в значительном возрастании сигналов КР молекул, находящихся вблизи металлической наноструктурированной поверхности, за счет химического и электромагнитного усиления. В свою очередь, для задач газоанализа использование химического механизма не

является удобным. Это обусловлено тем, что анализируемые молекулы должны быть адсорбированными на поверхности. Однако в этом случае возникают трудности с десорбцией, а также с количественными оценками концентраций, поскольку разные молекулы обладают различной адсорбционной эффективностью. В свою очередь, дальное действие электромагнитного механизма усиления сохраняется на расстоянии до 30 нм от поверхности [3], что создает основу для реализации методики усиления неадсорбированных газовых сред. На наш взгляд, по причине воспроизводимости результатов, наилучшим образом для этого подходят периодические наноструктурированные поверхности, на которых возможно возбуждение распространяющихся поверхностных плазмон-поляритонов (РППП).

Данная работа посвящена исследованию возможности усиления сигналов КР неадсорбированных компонентов газовой среды за счет возбуждения РППП на поверхности серебряной дифракционной решетки.

Петров Д. В., Зарипов А. Р. Усиление сигналов комбинационного рассеяния атмосферного воздуха вблизи серебряной дифракционной решетки // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 3. С. 92–95.

Эксперимент

Поскольку волновой вектор РППП $\vec{k}_p$ всегда больше волнового вектора объемной электромагнитной волны (падающего лазерного излучения) $\vec{k}_0$, то для возбуждения РППП на решетке необходимо выполнение условия фазового синхронизма [4]:

$$\vec{k}_p = \vec{k}_0 + n\vec{G},$$

где $\vec{G}$ – вектор решетки (перпендикулярен штрихам), n – порядок дифракции ($\pm 1, 2, \dots$).

В коллинеарной геометрии (угол между плоскостью падения лазерного излучения и вектором решетки равен 0°) в скалярной форме данное выражение имеет вид

$$k_0 \sin \theta + n \frac{2\pi}{T} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_{\text{gas}}}{\epsilon_m + \epsilon_{\text{gas}}}}, \quad (1)$$

где T – период решетки, θ – угол падения лазерного излучения на решетку, ϵ_m и ϵ_{gas} – диэлектрические проницаемости металла и газовой среды, в которой находится решетка.

Отметим, что признаком возбуждения РППП на решетке является значительное ослабление коэффициента отражения 0-го порядка дифракции (зеркально отраженного лазерного излучения) при резонансном угле падения θ .

В качестве поверхности, на которой возможно возбуждение РППП, была использована голографическая решетка с периодом $T = 667$ нм, высотой штрихов 30 нм, покрытая слоем серебра толщиной 30 нм. Использование серебра обусловлено тем, что в видимом диапазоне длин волн оно обладает большей величиной усиления локального электромагнитного поля по сравнению с другими металлами ввиду высокого отношения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости [5; 6].

В ходе экспериментов решетка была размещена на поворотном столике, обеспечивающем ее вращение с точностью до 1° . На решетку направлялось излучение лазера мощностью 300 мВт на длине волны 532 нм. Регистрация спектров КР осуществлялась с помощью спектрометра, представленного в работе [7]. Одновременно со спектром КР атмосферного воздуха, находящегося в не-

посредственной близости к решетке, регистрировалась интенсивность луча, зеркально отраженного от нее. Важно отметить, что решетка была ориентирована таким образом, что ее штрихи были перпендикулярны плоскости падения Р-поляризованного излучения. Время регистрации каждого спектра КР составляло 100 с.

Обсуждение результатов

Из представленных на рис. 1 данных видно, что в области угла падения на решетку, равного 15° , наблюдается провал в интенсивности зеркально отраженного лазерного луча. Поскольку данный угол близок к значению, рассчитанному с помощью выражения (1), то можно утверждать, что в области данного угла падения имело место возбуждение РППП.

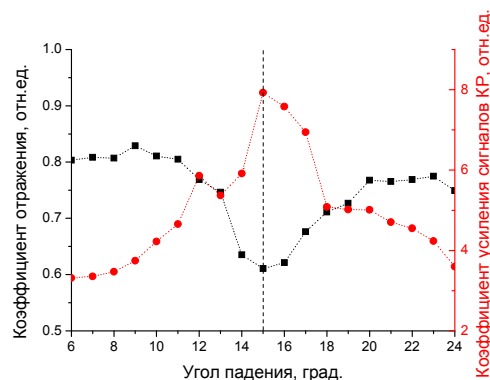


Рис. 1. Экспериментальные зависимости коэффициента отражения 0-го порядка дифракции (квадраты) и коэффициента усиления сигналов КР (точки) от угла падения лазерного излучения

На рис. 2 приведены спектры КР атмосферного воздуха, один из которых зарегистрирован без решетки (классическая схема регистрации), а другой – с использованием решетки при $\theta = 15^\circ$. В каждом полученном спектре можно было видеть Q-ветви фундаментальных колебательных полос КР основных компонентов атмосферы: азота (2331 см^{-1}) и кислорода (1556 см^{-1}). Однако при использовании решетки величина интенсивности зарегистрированных сигналов КР азота и кислорода возрастала до 8 раз. Помимо этого, наблюдался значительный рост уровня фонового излучения, что, вероятно,

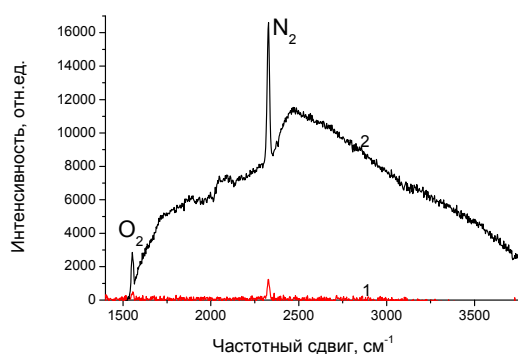


Рис. 2. Спектры КР атмосферного воздуха зарегистрированные в классической схеме регистрации (1) и с использованием серебряной решетки при угле падения лазерного излучения на нее 15° (2)

обуславливается возникающей флуоресценцией на поверхности при увеличении электромагнитного поля. На рис. 1 также можно видеть, что коэффициент усиления сигналов КР в зависимости от угла падения, рассчитанного как отношение абсолютных интенсивностей Q-ветвей азота (за вычетом фона) при использовании решетки и без нее, достаточно хорошо коррелирует с эффективностью возбуждения РППП.

Необходимо отметить, что согласно величине и ширине провала в полученной зависимости коэффициента отражения 0-го порядка дифракции от угла падения лазерного излучения возбуждение РППП было не самым эффективным. Мы полагаем, что посредством оптимизации параметров используемой усиливающей поверхности, в частности высоты штрихов и толщины серебряного слоя, можно повысить эффективность их возбуждения, что, в свою очередь, должно привести к увеличению сигналов КР вблизи поверхности.

Заключение

Несмотря на то, что факт усиления сигналов КР неадсорбированной газовой среды был зарегистрирован, его величина значительно меньше, чем в случае адсорбированных молекул на поверхности наноструктур. Это обусловлено тем, что анализируемую газовую среду без адсорбции невозможно сконцентрировать только в малом приповерхностном слое, где имеет место элек-

тромагнитный механизм усиления. Это приводит к тому, что усиленные сигналы КР усредняются по всему объему, из которого осуществляется сбор рассеянного излучения. Однако, несмотря на это, за счет большего увеличения электромагнитного поля вблизи усиливающей поверхности, посредством оптимизации ее параметров, возможно более значительное усиление регистрируемых сигналов КР газовой среды.

Список литературы

1. Булдаков М. А., Матросов И. И., Корольков В. А., Петров Д. В., Тихомиров А. А. Газоанализатор на основе спонтанного комбинационного рассеяния: возможности и перспективы // Датчики и системы. 2012. № 4. С. 10–13.
2. Булдаков М. А., Матросов И. И., Петров Д. В., Тихомиров А. А. СКР-газоанализатор для анализа природных и техногенных газовых сред // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25, № 2. С. 152–157.
3. Кукушкин В. И., Ваньков А. Б., Кукушкин И. В. К вопросу о дальнодействии поверхностно-усиленного рамановского рассеяния // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98, № 2. С. 72–77.
4. Либенсон М. Н. Поверхностные электромагнитные волны оптического диапазона // Соросовский образовательный журнал. 2010. № 10. С. 92–98.
5. Le Ru E.C., Etchegoin P.C. Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 2009. 663 p.
6. Johnson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. No. 12. P. 4370–4379.
7. Петров Д. В., Матросов И. И., Сединкин Д. О., Тихомиров А. А. Эффективный спектральный прибор для спектроскопии комбинационного рассеяния света // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28, № 8. С. 756–760.

D. V. Petrov, A. R. Zaripov

*Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS
10/3 Akademicheskoy Ave., Tomsk, 634055, Russian Federation*

dpetrov@imces.ru

**ENHANCEMENT OF RAMAN SIGNALS OF ATMOSPHERIC AIR
NEAR SILVER GRATING**

The possibility of enhancement of Raman intensity of atmospheric nitrogen and oxygen by amplification the electromagnetic field near the surface of a silver diffraction grating is demonstrated. The greatest coefficient of Raman intensity enhancement was about 8 times and was observed under conditions of propagating surface plasmon-polaritons excitation.

Keywords: Raman spectroscopy, gaseous media, propagating surface plasmon-polaritons.

For citation:

Petrov D. V., Zaripov A. R. Enhancement of Raman Signals of Atmospheric Air Near Silver Grating. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 92–95. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-92-95