

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

## Угловое распределение интенсивности многофотонно возбужденной флуоресценции от сферической частицы: геометрикооптический подход

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 30.07.2004 г.

Рассмотрено угловое распределение спонтанной флуоресценции, возбуждаемой лазерным излучением внутри сферической микрочастицы. Проведены численные расчеты положения и эффективного объема излучающих в частице источников флуоресценции в зависимости от радиуса частицы в случае возбуждения одно-, двух- и трехфотонно возбужденной флуоресценции. В рамках геометрической оптики получено выражение, определяющее отношение средней яркости флуоресценции из передней и задней полусфер частицы. Показано, что при локализации источника флуоресценции вблизи теневой полусферы частицы появляется асимметрия в угловом распределении спонтанной флуоресценции в направлениях вперед/назад, которая становится более выраженной с увеличением порядка многофотонности процесса.

В настоящее время все больший интерес представляют исследования, направленные на создание новых физических методов диагностики аэрозольных сред. Для улучшения существующих диагностических возможностей флуоресцентных методик важна теоретическая проработка вопросов, связанных с установлением соотношения характеристик наблюдаемого сигнала флуоресценции и физико-химических параметров аэрозольных частиц. Исследование угловых характеристик многофотонно возбужденной флуоресценции (МВФ) в микрочастицах является одной из задач такого типа.

Процесс многофотонного возбуждения флуоресценции экспериментально исследовался, например, в [1]. Эксперименты были проведены на каплях этанола ( $m = 1,36 + i \cdot 10^{-6}$ ) и метанола ( $m = 1,325 + i \cdot 10^{-6}$ ) радиусом  $(35 \pm 5)$  мкм, содержащих краситель кумарин 510, при облучении их излучением Ti:Sapphire лазера. Длительность лазерных импульсов составляла  $\sim 100$  фс. Использование таких ультракоротких лазерных импульсов позволило получить достаточно высокие интенсивности накачки, необходимые для возбуждения спонтанной флуоресценции, а также предотвратить появление конкурентоспособных процессов, например вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна. Для одно-, двух- и трехфотонного возбуждения микрокапель использовались центральные длины волн: 400, 850 и 1200 нм соответственно. Обнаружен эффект, при котором максимум спонтанной флуоресценции наблюдался в направлении назад относительно направления падения излучения возбуждающего источника, причем величина данного максимума росла с повышением порядка многофотонности флуоресценции (рис. 1). Данный эффект объяснялся авторами [1] способностью сферической

частицы концентрировать в своем объеме энергию падающей волны, а также принципом обратимости траекторий световых лучей, известным из теории оптических и радиолокационных систем [2].

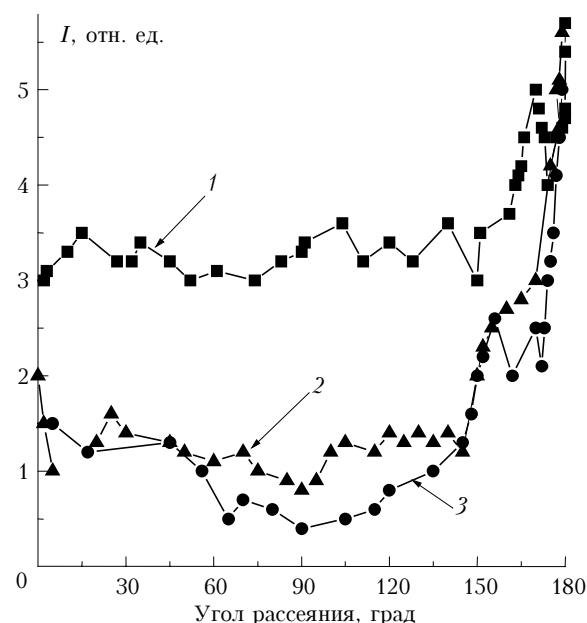


Рис. 1. Угловое распределение интенсивности в случаях: 1 — одно-, 2 — двух-, 3 — трехфотонно возбужденной флуоресценции в каплях этанола (1), (2) и метанола (3), содержащих кумарин 510 [1]

Целью работы является качественное рассмотрение обнаруженного в [1] эффекта, определение на основе численных расчетов пространственного положения и мощности источников спонтанной флуоресценции внутри частицы, а также в рамках

геометрической оптики проведение оценки угловой асимметрии флуоресценции микрочастиц.

В общем случае угловое поведение интенсивности неупругого рассеяния, к которому, вероятно, относится и флуоресценция за пределами частицы, можно получить, решая интегродифференциальное уравнение для напряженности электромагнитного поля флуоресценции, как было сделано, например, в [3, 4] для ВКР в микрочастице.

В рамках данного подхода электрическое поле нелинейно рассеянного излучения  $\mathbf{E}_s(\mathbf{r}; t)$  в точке наблюдения с радиусом-вектором  $\mathbf{r}$  представляется в следующем виде:

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}; t) \equiv \frac{k^2(\epsilon_a - 1)}{4\pi r} \exp\{-ikr\} \times \int_{V_a} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}'; t - r/c) \exp\{ikr' \cos \theta\} d\mathbf{r}', \quad (1)$$

где  $k = \omega_s/c$  – волновое число рассеянного поля на частоте  $\omega_s$  в свободном пространстве,  $\omega_s$  – частота волны неупругого рассеяния;  $\epsilon_a$  – диэлектрическая проницаемость частицы;  $\mathbf{r}'$  – радиус-вектор точки внутри частицы;  $\theta$  – угол между векторами  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ . Интегрирование проводится по объему частицы  $V_a$ .

Далее рассматривается волновое уравнение для поля вынужденного рассеяния внутри частицы  $\mathbf{E}_s(\mathbf{r}'; t)$  и используется разложение его по собственным функциям частицы-резонатора  $\mathbf{E}_n(\mathbf{r})$  с частотами  $\omega_n$ . Получающаяся в результате этого система алгебраических уравнений для коэффициентов разложения основной и нелинейно рассеянной волн  $\mathbf{E}_s = \sum_n A_n(t) \mathbf{E}_n(\mathbf{r})$  имеет вид

$$A_n(\omega_n^2 - \omega_s^2 + 2i\Gamma_n \omega_s) = \frac{4\pi}{\epsilon_a} \omega_s^2 \int_{V_a} \mathbf{E}_n^*(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}_N(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (2)$$

Здесь  $\mathbf{P}_N$  – нелинейная поляризация среды, связанная с исследуемым эффектом нелинейного рассеяния;  $\Gamma_n$  – коэффициент затухания моды вследствие потерь на поглощение в веществе частицы. Интеграл в правой части данного выражения учитывает пространственное перекрытие каждой из собственных мод в разложении поля рассеянной волны с полем накачки нелинейного процесса внутри частицы. Чем лучше данное перекрытие, тем активнее идет возбуждение моды поля нелинейного рассеяния.

Уравнение для коэффициентов  $A_n$  (2) совместно с (1) позволяет записать выражение для напряженности внешнего поля неупругого рассеяния от частицы:

$$\mathbf{E}_s^{sc}(\mathbf{r}; t) \equiv \frac{k^2(\epsilon_a - 1)}{\epsilon_a r} e^{i(\omega_s t - kr)} \sum_n L_n S_n \mathbf{J}_n(\mathbf{r}_\perp). \quad (3)$$

Здесь  $\mathbf{r}_\perp$  – поперечная компонента радиуса-вектора;

$$L_n = \omega_s^2 / (\omega_n^2 - \omega_s^2 + 2i\Gamma_n \omega_s)$$

– функция, учитывающая резонансный контур собственной моды;

$$S_n = \int_{V_a} (\mathbf{E}_n^*(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{P}_N(\mathbf{r}')) d\mathbf{r}'$$

– интеграл пространственного перекрытия полей собственной моды и источника нелинейного рассеяния внутри частицы, а функции

$$\mathbf{J}_n(\mathbf{r}_\perp) = \int_{V_a} [\mathbf{r}' \times \mathbf{E}_n] e^{ikr' \cos \theta} d\mathbf{r}'$$

дают угловое поведение рассеянного поля;  $d\mathbf{r}'$  – элемент телесного угла. Относительно последних заметим, что они после проведения интегрирования могут быть представлены через векторные сферические гармоники, т.е.

$$\mathbf{J}_n(\mathbf{r}_\perp) = b_n(ka_0) [\mathbf{r} \times \mathbf{M}_n(\mathbf{r})], \quad (4)$$

где  $b_n(ka_0)$  – коэффициенты, выражающиеся через интегралы от комбинации сферических функций Бесселя и их производных [5].

После перехода от напряженности поля рассеянной волны к ее интенсивности

$$I_{RS}(\mathbf{r}) = c\sqrt{\epsilon_a}/8\pi \langle \mathbf{E}_s(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_s^*(\mathbf{r}) \rangle$$

и использования выражения для поляризации [6] получим следующее выражение для интенсивности рассеянной волны флуоресцирующей среды в дальней зоне:

$$I_{RS}(\mathbf{r}) \sim \frac{ck^A(\epsilon_a - 1)^2}{8\pi\epsilon_a^2 r^2} \sum_n \sum_m (L_n L_m^*) S_{nm} [\mathbf{J}_n(\mathbf{r}_\perp) \cdot \mathbf{J}_m^*(\mathbf{r}_\perp)], \quad (5)$$

где интегралы перекрытия

$$S_{nm} = \int_{V_a} [\mathbf{E}_n^*(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}_m(\mathbf{r}')] \cdot [\mathbf{E}_L(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{E}_L^*(\mathbf{r}')]^p d\mathbf{r}'$$

записаны для интенсивностей полей;  $p$  – порядок многофотонности поглощения.

Анализ выражения (5) показывает, что в общем случае угловое распределение интенсивности спонтанной многофотонной флуоресценции от сферической частицы характеризуется сложной функцией, образованной вкладом всех мод в разложении поля внутри частицы. Вклад каждой моды в суммарную интенсивность определяется двумя основными факторами: удаленностью собственной моды от частоты, на которой идет нелинейный процесс, и величиной перекрытия пространственных профилей моды и поля источника для волны нелинейного рассеяния, который, в свою очередь, для  $p$ -фотонного процесса зависит от соответствующей степени пространственного распределения поля накачки внутри частицы.

Таким образом, для вычисления углового поведения поля флуоресценции вне частицы важно знать распределение ее внутреннего оптического

поля с целью установления наиболее интенсивных источников флуоресценции.

На рис. 2 в качестве примера показан пространственный профиль относительной интенсивности поля накачки

$$B_L = (\mathbf{E}_L \cdot \mathbf{E}_L^*) / E_0^2$$

в главном сечении капли этанола радиусом  $a_0 = 10$  мкм, где  $E_0$  — напряженность электрического поля падающего излучения,  $E_L$  — напряженность поля накачки внутри частицы. Частица облучается плоской волной с  $\lambda = 0,8$  мкм. Здесь же приведены аналогичные графики для  $B_L^2$  и  $B_L^3$ , отражающие функцию источника по интенсивности для процессов двух- и трехфотонного поглощения соответственно. Поскольку возбуждение спонтанной флуоресценции происходит полем падающей волны, то можно предположить, что пространственное распределение поля флуоресценции в частице будет иметь вид, подобный рис. 2.

Численный расчет интенсивности при многофотонном возбуждении флуоресценции в сферической частице является достаточно сложным и громоздким, поэтому далее для получения простых оценок рассматриваемого эффекта воспользуемся геометрооптическим приближением.

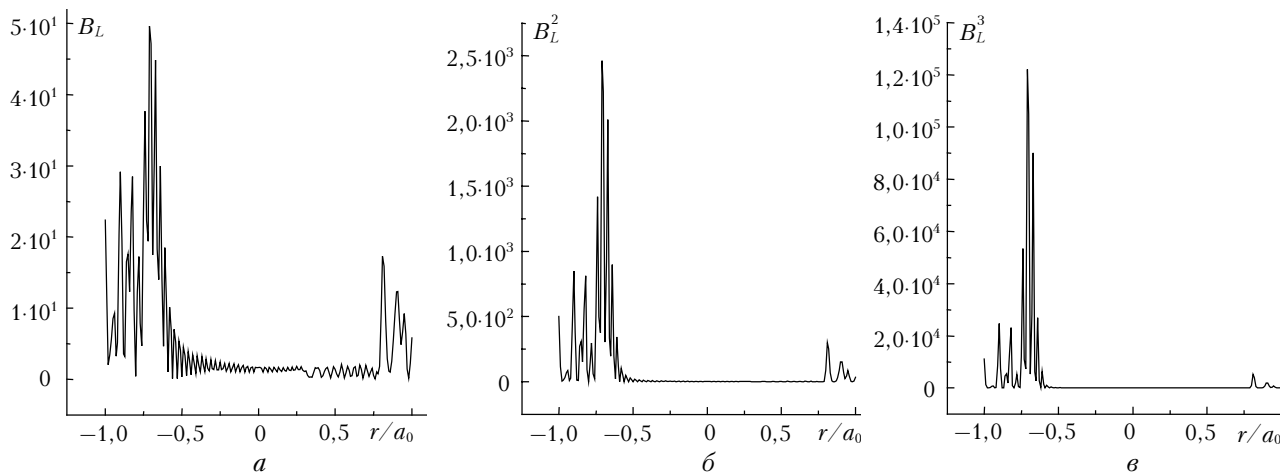


Рис. 2. Радиальное распределение внутреннего оптического поля в капле этанола (показатель преломления  $n_1 = 1,36$ ) радиусом  $a_0 = 10$  мкм при облучении ее излучением с  $\lambda = 0,8$  мкм в случаях *a* — одно-, *б* — двух-, *в* — трехфотонного поглощения. Излучение падает справа

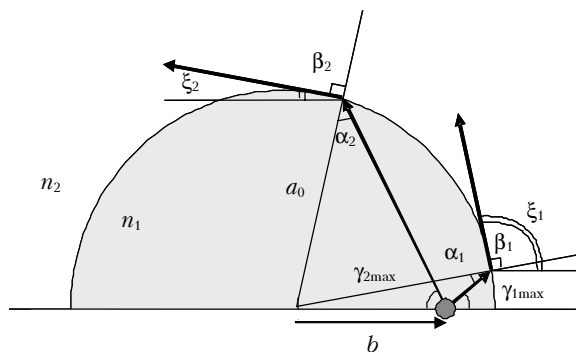


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая геометрию задачи об излучении вторичного источника в сферической частице

Рассмотрим задачу об излучении вторичного источника в сферической частице в следующей постановке. Пусть излучающий источник находится в теневой полусфере частицы и расположен на некотором расстоянии  $b$  от ее центра по главному диаметру (рис. 3). В рамках представляемой модели будем рассматривать только однократное отражение и преломление лучей на границе раздела оптических сред. Показатель преломления частицы  $n_1$  больше показателя преломления окружающей среды  $n_2$ , следовательно, вещественное значение угла преломления  $\beta$ , испускаемого из вторичного источника светового луча, получим только для таких углов падения  $\alpha$ , для которых выполняется условие:

$$\sin \alpha \leq \sin \alpha_{\max} = n_2 / n_1. \quad (6)$$

Для больших значений  $\alpha$  имеет место полное внутреннее отражение. Используя теорему синусов для треугольников

$$\sin \alpha = \sin \gamma (b / a_0) \leq \sin \alpha_{\max}$$

и выражение (6), получим условие, накладываемое на предельный угол выхода луча  $\gamma_{\max}$  из источника, при котором луч еще покидает пределы частицы:

$$\gamma_{\max} = \arcsin \left( \frac{n_2 a_0}{n_1 b} \right). \quad (7)$$

На рис. 4 приведена схема геометрического хода лучей в частице произвольного радиуса. Видно, что если источник излучения находится на оптической оси вблизи теневой поверхности, то часть лучей, для которых  $\alpha > \alpha_{\max}$ , отражается от поверхности частицы, образуя так называемые «моды шепчущей галереи». Остальные лучи, преломляясь на поверхности, рассеиваются в различных направлениях. При смещении источника к центру зона  $O_1O_2$  сужается и, как следует из (7), при  $b = (n_2 / n_1) a_0$  только один луч будет испытывать полное внутреннее отражение.

При флуоресценции однофотонного поглощения источник излучения формируется не только в теневой,

но и в освещенной полусфере частицы (см. рис. 2). При этом картина геометрического хода лучей для него будет зеркально подобна схеме, представленной на рис. 4. Для однофотонного поглощения, в силу того что интенсивности излучающих источников одного порядка величины, индикатриса рассеянного излучения будет близка к симметричной.

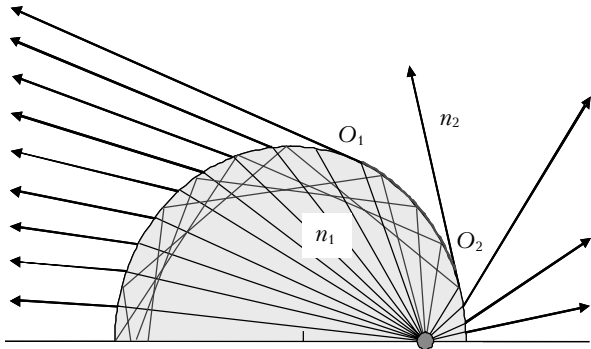


Рис. 4. Геометрическая схема хода лучей от излучающего источника, расположенного в задней полусфере сферической частицы

Иная картина наблюдается для многофотонных процессов. Из рис. 2 следует, что уже при значении порядка многофотонного процесса  $p = 2$  нелинейное поглощение в основном происходит только в области абсолютного максимума интенсивности внутреннего поля, локализованного вблизи теневой поверхности частицы, а следовательно, именно этот источник и будет давать основной вклад в суммарное рассеяние.

Нетрудно показать, что предельные углы выхода лучей  $\gamma_{\max}$  из источника внутри частицы в направлении вперед и назад одинаковы ( $\gamma_{1\max} = \gamma_{2\max}$ ), поэтому для изотропного излучения равны и мощности, излучаемые в заднюю и переднюю полусферы частицы ( $P_1 = P_2$ ). Однако вследствие того что источник вторичного излучения смещен относительно центра частицы, при выходе из нее лучи преломляются на поверхности и рассеиваются вперед и назад под различными углами. Это приведет к различиям в средней яркости  $\bar{J}$  спонтанного излучения в данных направлениях.

Используя выражение (7) для предельного угла выхода лучей из источника, получим выражения для углов максимального отклонения крайних лучей в направлениях вперед

$$\xi_1 = \frac{3}{2}\pi - \left\{ \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) + \arcsin\left(\frac{n_2 a_0}{n_1 b}\right) \right\}$$

и назад

$$\xi_2 = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) + \arcsin\left(\frac{n_2 a_0}{n_1 b}\right) - \frac{\pi}{2}$$

вне частицы относительно направления главной оптической оси (углы  $\xi_1$  и  $\xi_2$  на рис. 3).

Среднюю яркость флуоресценции вдали от частицы определим как отношение полной мощности флуоресценции из источника в полусферу

к соответствующему предельному углу выхода излучения из частицы:

$$\bar{J}_{1,2} = P_{1,2} / \xi_{1,2},$$

где индексы 1 и 2 относятся к задней и передней полусферам частицы соответственно. Тогда отношение средней яркости флуоресценции в направлениях вперед/назад будет равно

$$\bar{J}_1 / \bar{J}_2 = \xi_2 / \xi_1.$$

Численную оценку проведем для трехфотонного возбуждения внутреннего оптического поля в капле этанола радиусом 10 мкм. Здесь  $n_1 = 1,36$ ,  $n_2 = 1$ ,  $\alpha_{\max} = 48^\circ$ ,  $\beta_{\max} = 90^\circ$ . Принимая  $b/a_0 \cong 0,7$ , получим, что отношение средней яркости флуоресценции  $\bar{J}$  в направлениях вперед/назад составляет  $\bar{J}_1 / \bar{J}_2 \sim 0,2$ . Этот результат согласуется с выводами экспериментальной работы [1].

Как уже отмечалось выше, в отличие от двух- и трехфотонного поглощения, когда наблюдается локальное увеличение интенсивности источника вторичного поля у теневой поверхности, для флуоресценции однофотонного поглощения характерно наличие двух источников с максимумами интенсивности у теневой и освещенной поверхностей с более сглаженным распределением поля. Эти области имеют достаточно протяженный характер и смещены на 0,6–0,8 радиуса частицы от ее центра.

Для оценки размера данных областей используем их эффективный объем  $V_m$ , определяемый по уровню  $e^{-1}$  от максимального значения фактора  $B_L$  в каждой полусфере частицы. Результаты численных расчетов отношения  $V_m$  к полному объему  $V_a$  капли этанола различного размера для процесса однофотонной флуоресценции представлены на рис. 5.

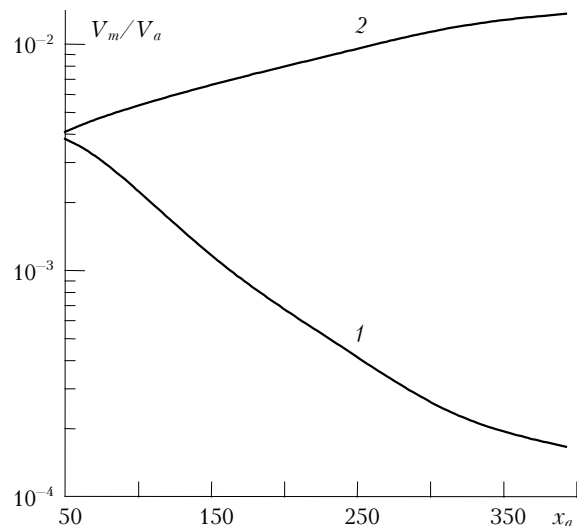


Рис. 5. Зависимость отношения эффективного объема излучающего источника к объему капли этанола от параметра дифракции  $x_a = 2\pi a_0 / \lambda$  для 1 – «переднего», 2 – «заднего» максимумов в случае однофотонного поглощения

Из рис. 5 следует, что с увеличением размера частиц величина  $V_m / V_a$  в области «переднего»

максимума падает, в то время как в области «заднего» максимума частицы данное отношение увеличивается, что свидетельствует об увеличении мощности источников флуоресценции в теневой полусфере с ростом радиуса частицы.

На рис. 6 представлено отношение относительной интенсивности поля источника в области «заднего» и «переднего» максимумов  $B_{L3}^3/B_{L1}^3$  в зависимости от параметра дифракции  $x_a$  каплей этанола при трехфотонном поглощении.

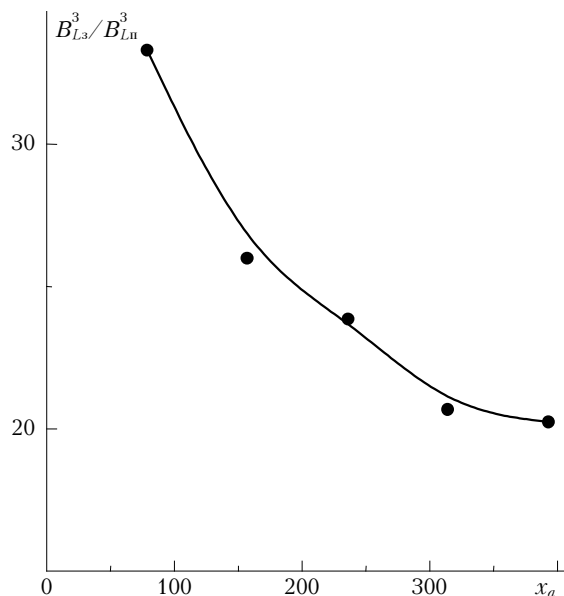


Рис. 6. Зависимость отношения относительной интенсивности поля накачки в области «заднего» максимума к «переднему» максимуму  $B_{L3}^3/B_{L1}^3$  от параметра дифракции  $x_a$  капли этанола в случае трехфотонного поглощения

Значение  $B_{L3}^3/B_{L1}^3$  максимально для малых частиц и уменьшается с увеличением их размера. Это означает, что в крупных частицах внутреннее оптическое поле практически всегда носит резонансный характер, что приводит к сглаживанию асимметрии индикатрисы рассеяния в направлениях вперед и назад.

Данный факт подтверждает рис. 7, на котором показано распределение относительной интенсивности поля накачки в каплях этанола различного радиуса. Рассматривается трехфотонное поглощение при облучении частиц излучением с  $\lambda = 0,8$  мкм. Из рис. 7 видно, что для крупных частиц с  $a_0 = 50$  мкм отношение  $B_{L3}^3/B_{L1}^3$  уменьшается в 1,6 раза по сравнению с возбуждением малых частиц.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что положение в частице излучающего источника существенным образом влияет на диаграмму рассеяния. Если источник излучения находится на оптической оси вблизи теневой поверхности, то диаграмма направленности вытянута в направлении назад относительно воздействующего излучения. При смещении источника к центру частицы асимметрия вторичного излучения исчезает.

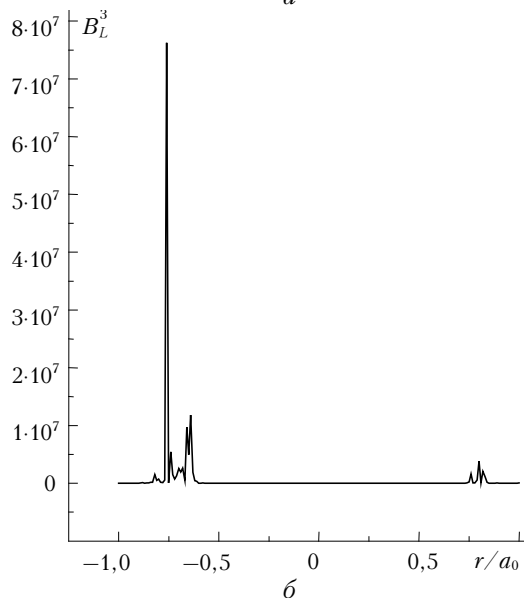
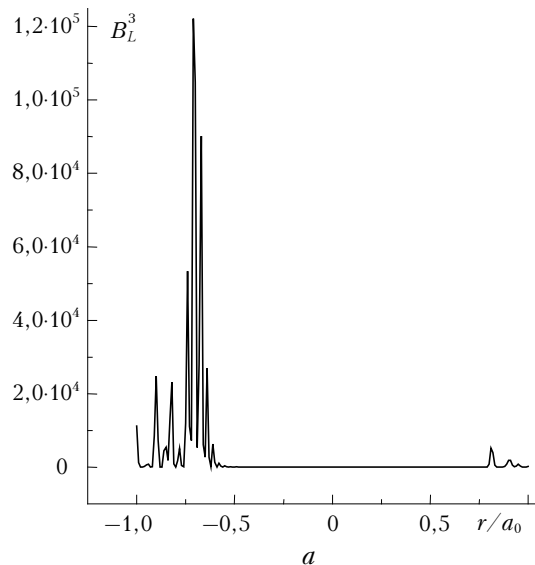


Рис. 7. Радиальное распределение относительной интенсивности поля накачки вдоль главного диаметра каплей этанола радиусом:  $a$  — 10 мкм,  $б$  — 50 мкм, в случае трехфотонного возбуждения флуоресценции. Направление падения основного излучения — справа налево

Для однофотонного поглощения индикатриса рассеяния будет близка к симметричной в направлениях вперед/назад. Для многофотонных процессов источник излучения локализован преимущественно у теневой поверхности частицы, что обуславливает асимметрию индикатрисы рассеяния в направлении вперед.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 03-05-64228).

1. Hill S.C., Pan Y., Holler S., Chang R.K. Enhanced Backward-Directed Multiphoton-Excited Fluorescence from Dielectric Microcavities // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. N 1. P. 54–57.
2. Кобак В.О. Радиолокационные отражатели. М.: Сов. радио, 1975. 248 с.

3. Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Панина (Чистякова) Е.К. Угловые характеристики поля вынужденного рассеяния при многомодовой генерации в сферических частицах // Оптика атмосфер. и океана. 1999. Т. 12. № 7. С. 599–605.
4. Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Зуев В.Е., Кабанов А.М., Погодаев В.А. Нелинейная оптика атмосферного аэрозоля. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 260 с.
5. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами / Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. М.: Наука, 1979. 830 с.
6. Geints Yu.E., Zemlyanov A.A. Energy characteristics of one-photon-excited spontaneous fluorescence of spherical microparticles under exposure to ultrashort laser radiation // Proc. XI Joint International Symposium «Atmospheric and ocean optics. Atmospheric physics». Tomsk, 2004. P. 97.

**A.A. Zemlyanov, Yu.E. Geints, E.K. Panina. Angular intensity distribution of multiphoton-excited fluorescence from a spherical particle: geometric optics approach.**

The angular distribution of spontaneous fluorescence excited by laser radiation inside a spherical particle is considered. The position and the effective volume of fluorescence sources emitting in the particle are calculated numerically as functions of the particle radius in the case of one-, two-, and three-photon-excited fluorescence. Within the framework of the geometric optics approach, an equation is derived for the mean brightness of fluorescence from the front and rear particle hemispheres. It is shown that if the fluorescence source is located near the shadow hemisphere, asymmetry arises in the angular distribution of spontaneous fluorescence in the forward/backward directions, and this asymmetry becomes more pronounced with the increasing number of photons involved in the process.