

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А.»

На правах рукописи



Дорогов Александр Федорович

**ИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИХ
СЛУЧАЙНО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД:
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ
И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ**

1.3.6 - Оптика

**Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Зимняков Д. А.

Саратов 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ СЛУЧАЙНО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД.....	12
1.1. Фундаментальные принципы взаимодействия лазерного излучения со случайно-неоднородными флуоресцирующими средами	12
1.2. Микроскопические параметры и спектрально-кинетические характеристики флуоресценции в рассеивающих средах.....	16
1.3. Роль β -фактора в стохастических лазерных системах и механизмы ап- конверсии	21
1.4. Нелинейные режимы флуоресценции и переход к стохастической лазерной генерации	26
1.5. Фундаментальные ограничения методов импульсной лазерной спектроскопии в диагностике случайно-неоднородных сред	32
ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ НАСЫЩАЕМОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕ-ЭМИССИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СЛУЧАЙНО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД ПРИ ЛАЗЕРНОЙ НАКАЧКЕ	37
2.1. Физические основы переноса флуоресцентного излучения в рассеивающих средах	37
2.2. Экспериментальное исследование пространственно-временной динамики флуоресцентного отклика.....	38
2.3. Моделирование переноса излучения с учётом усиления и многократного рассеяния	43
2.4 Краткие выводы по главе	53
ГЛАВА 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЭФФЕКТА ДИНАМИЧЕСКОЙ СПЕКЛ-МОДУЛЯЦИИ НАКАЧИВАЮЩЕГО ЛАЗЕРНОГО ПОЛЯ НА РАЗВИТИЕ СУПЕРЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПЕРЕХОД К	

СТОХАСТИЧЕСКОЙ ЛАЗЕРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ В СЛУЧАЙНО-НЕОДНОРОДНЫХ ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИХ СРЕДАХ	55
3.1. Флуоресцентный отклик в случайно-неоднородных средах: экспериментальные закономерности и ключевые параметры	55
3.2. Флуоресцентный отклик при лазерной накачке флуоресцирующих случайно-неоднородных сред: экспериментальные и модельные данные	58
3.3. Перенос излучения в стохастическом ансамбле локализованных эмиттеров флуоресценции и сечение радиационных потерь	59
3.4 Краткие выводы по главе	69
ГЛАВА 4. УСИЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В СЛУЧАЙНЫХ СРЕДАХ С ЛАЗЕРНОЙ НАКАЧКОЙ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ.....	71
4.1 Насыщение спектральных характеристик флуоресценции: от сужения спектра к фундаментальным ограничениям.....	71
4.2 Приготовление исследуемых образцов	76
4.3 Экспериментальная установка и методика исследования	83
4.4 Результаты экспериментальных исследований зависимости спектрального сужения от интенсивности накачки	86
4.5 Теоретическое моделирование процессов переноса и усиления флуоресценции	93
4.6 Вероятностная модель усиления флуоресценции в случайно-неоднородных средах.....	100
4.7 Восстановление спектрального фактора усиления $\Gamma(\lambda)$	105
4.8 Особенности усиления флуоресценции.....	112
4.9 Краткие выводы по главе	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
Список используемых источников.....	121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Лазерная спектроскопия флуоресцирующих сред является междисциплинарным научным направлением, базирующимся на методах и подходах нелинейной оптики, статистической физики, физики конденсированного состояния и других физических наук. Применение этих методов и подходов является весьма актуальным для дальнейшего развития таких современных прикладных направлений, как фотоника, нанооптика, оптоэлектроника, оптическая биомедицинская диагностика. Среди различных нелинейных эффектов, проявляющихся при импульсных лазерных воздействиях на многократно рассеивающие флуоресцирующие среды, особое внимание привлекает феномен так называемой стохастической лазерной генерации (random lasing) [1], по сути являющийся суперлюминисценцией флуоресцирующих случайно-неоднородных сред при значительных уровнях населенности возбужденного состояния центров флуоресценции и в отсутствие частотно-селективной оптической обратной связи во флуоресцирующей системе. Начиная с основополагающей работы В.С. Летохова [2] и вплоть до настоящего времени, различным прикладным и фундаментальным аспектам стохастической лазерной генерации посвящено значительное число экспериментальных и теоретических работ отечественных и зарубежных исследователей (Lawandy N.M., Wiersma, D.S., и Lagendijk, A.H., Cao H., Turitsyn S.K., Stone, A.D., Türeci, H.E., Зимняков Д.А., Маркушев В.М., Ногинов М.А.). Несмотря на несравненно худшее качество излучения стохастических лазерных систем по временной и пространственной когерентности по сравнению с классическими лазерными системами с оптическими резонаторами [3], интерес к возможным практическим применениям этого явления продолжает оставаться на достаточно высоком уровне. В первую очередь это обусловлено диагностическими возможностями использования эффекта перехода от спонтанной флуоресценции в исследуемых средах к режиму эмиссии с существенным вкладом индуцированной составляющей флуоресценции с ростом интенсивности внешней лазерной накачки. Анализ характеристик этого перехода в системе координат «интенсивность

накачки – полуширина спектра флуоресцентного отклика позволяет, в частности, выявить особенности локального энергообмена между возбужденными центрами флуоресценции и рассеивающей матрицей в подобных системах в зависимости от их структурных и оптических свойств [4-8]. Следует особо отметить активный интерес к применению эффекта возбуждения стохастической лазерной генерации в биологических тканях и биосовместимых функциональных материалах для морфофункциональной диагностики подобных объектов [9]. В частности, выполненные в последнее время пилотные исследования [10-11] показали перспективность этого направления для ранней диагностики онкологических заболеваний. В последнее пятилетие наблюдается весьма активный исследовательский интерес к созданию и применению стохастических лазерных систем на основе перовскитов, выражающийся в появлении большого числа публикаций в высокорейтинговых международных журналах [10, 12-14].

Таким образом, к настоящему времени достигнут значительный прогресс в понимании и практическом применении особенностей преобразования высокоинтенсивного излучения лазерной накачки в флуоресцентный отклик случайно-неоднородных сред, способствующий дальнейшему развитию таких прикладных областей, как фотоника, оптоэлектроника, физическое материаловедение, оптическая биомедицинская диагностика. В то же время, некоторые аспекты нелинейного взаимодействия лазерного света с флуоресцирующими нано- и микроструктурированными материалами требуют дальнейших углубленных исследований. К подобным аспектам относится, в частности, фундаментальное ограничение спектрального качества флуоресцентного отклика зондируемых сред при интенсивностях накачки, существенно превышающих порог стохастической лазерной генерации в облучаемой среде. Также, при теоретическом описании преобразования излучения накачки во флуоресцентный отклик случайным образом организованных сред вплоть до настоящего времени не учитывалось влияние гранулированной структуры светового поля накачки в среде, обусловленной высокой когерентностью лазерного излучения. Учет этих особенностей позволит

существенно расширить функциональные возможности импульсной лазерной спектроскопии флуоресцирующих случайно-неоднородных сред в условиях значительного вклада индуцированной составляющей во флуоресцентный отклик зондируемых сред.

В связи с этим **целью диссертационной работы** явилось установление фундаментальных особенностей формирования флуоресцентного отклика случайно-неоднородных сред при высоких интенсивностях внешней лазерной накачки с учетом гранулированной (спекл-модулированной) структуры поля накачки и выявление факторов, ограничивающих спектральное качество флуоресцентного отклика зондируемых сред при их импульсной лазерной спектроскопии. Для реализации поставленной цели решались следующие **основные задачи** диссертационного исследования:

1) разработка и экспериментальная верификация феноменологической кинетической модели формирования флуоресцентного отклика случайно-неоднородных сред при их импульсной лазерной накачке в условиях влияния спекл-модуляции поля накачки на перенос флуоресцентного излучения в среде;

2) анализ предельных населенностей возбужденного состояния центров флуоресценции в случайно-неоднородных средах для квазистационарного режима формирования флуоресцентного отклика при высоких интенсивностях накачки в рамках двухуровневой феноменологической модели;

3) разработка и верификация на основе эмпирических данных феноменологической модели энергообмена между ассоциируемыми со спеклами поля накачки локальными эмиттерами флуоресценции в случайно-неоднородной среде;

4) развитие и экспериментальная верификация вероятностной модели формирования квазистационарного флуоресцентного отклика случайно-неоднородной среды, накачиваемой в полосе поглощения флуоресцирующего компонента;

5) разработка метода восстановления спектрального контура усиления индуцированной составляющей флуоресценции на основе полученных в

эксперименте спектров флуоресцентного отклика при различных интенсивностях накачки и анализ влияния морфологических особенностей накачиваемых сред на контур усиления.

Решение поставленных задач позволит не только расширить фундаментальные представления о процессах генерации и переноса флуоресцентного излучения в случайно-неоднородных средах, но и разработать новые диагностические подходы в импульсной лазерной спектроскопии подобных объектов.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые рассмотрен и теоретически обоснован эффект уширения зоны флуоресцентного отклика случайно-неоднородных сред при возрастании интенсивности лазерной накачки, обусловленный увеличением вероятности переноса парциальных составляющих поля флуоресцентного отклика в направлениях, перпендикулярных направлению распространения накачивающего лазерного пучка. Показано, что существенный вклад в этот процесс могут оказывать процессы самопоглощения квантов флуоресценции с последующим их переизлучением.

2. Впервые в рамках концепции спекл-модуляции светового поля лазерной накачки во флуоресцирующих случайно-неоднородных средах теоретически установлена и экспериментально верифицирована зависимость квазистационарной населенности возбужденного состояния центров флуоресценции от интенсивности накачки и параметров накачиваемой среды.

3. В рамках феноменологической модели энергообмена между локальными эмиттерами флуоресценции в накачиваемой случайно-неоднородной среде, ассоциируемыми со спеклами в поле накачки, получено и верифицировано соотношение для сечения радиационных потерь локальных эмиттеров, определяющего предельную населенность возбужденного состояния центров флуоресценции при высоких интенсивностях накачки.

4. Впервые установлено, что с ростом интенсивности лазерной накачки средняя длина усиления индуцированной составляющей в среде стремится к

предельному значению, не зависящему от абсорбционных и эмиссионных характеристик флуоресцирующего компонента среды и определяемому концентрацией центров флуоресценции в среде и характерным размером локальных эмиттеров флуоресценции.

5. Впервые разработан и верифицирован с использованием экспериментальных данных метод восстановления спектрального контура усиления индуцированной составляющей флуоресценции из набора спектров флуоресцентного отклика, полученных при различных интенсивностях накачки.

Практическая значимость полученных результатов

Разработанный метод восстановления спектрального контура усиления индуцированной составляющей флуоресценции, демонстрирующего высокую чувствительность к эффективности локального энергообмена между возбужденными центрами флуоресценции и матричной средой, является основой для создания новых эффективных диагностических подходов в физическом материаловедении и оптической биомедицинской диагностике. Разработанные экспериментальные подходы и теоретические модели позволяют расширить функциональные возможности импульсной лазерной спектроскопии случайно-неоднородных сред, содержащих флуоресцирующие компоненты.

Полученные в ходе выполнения работы результаты используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Техническая физика» при чтении специальных курсов лекций, выполнении лабораторно-исследовательских работ и подготовке выпускных квалификационных работ.

Методология исследования

При выполнении экспериментальных и теоретических исследований применены обоснованные и апробированные методы оптической диффузионной и флуоресцентной спектроскопии случайно-неоднородных сред, статистического моделирования переноса излучения в многократно рассеивающих субстанциях, физической кинетики неравновесных и квазиравновесных процессов, статистического анализа эмпирических и модельных данных.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием обоснованных и верифицированных экспериментальных методов исследований; воспроизводимостью полученных экспериментальных данных и их соответствием результатам теоретического анализа, полученных с использованием адекватных теоретических моделей. Также достоверность подтверждается соответствием полученных результатов аналогичным результатам, полученным другими исследовательскими группами.

На защиту выносятся следующие результаты и положения.

1. Предельная населенность возбужденного состояния центров флуоресценции в случайно-неоднородных средах при высокоинтенсивной импульсной лазерной накачке определяется отношением их сечения индуцированного излучения к сечению радиационных потерь локальных эмиттеров флуоресценции, ассоциируемых с лазерными спеклами в поле накачки.

2. Фактор улучшения спектрального отклика флуоресцирующей среды при импульсной лазерной накачке определяется отношением среднего времени нахождения квантов флуоресценции в среде к характерному времени усиления индуцированной составляющей флуоресценции и не зависит от интенсивности накачки при превышении интенсивностью порогового значения, определяемого транспортной длиной распространения излучения в среде.

3. Предложена вероятностная модель усиления индуцированной составляющей флуоресценции в накачиваемых лазерным излучением случайно-неоднородных средах, адекватно описывающая эволюцию флуоресцентного отклика при возрастании интенсивности импульсной лазерной накачки случайно-неоднородной среды.

4. Разработан метод восстановления спектрального контура фактора усиления индуцированной составляющей флуоресценции случайно-неоднородных сред по набору спектров флуоресцентного отклика, полученных при различных интенсивностях лазерной накачки. Восстанавливаемые спектральные контуры фактора усиления демонстрируют высокую чувствительность к особенностям

взаимодействия центров флуоресценции с рассеивающими матрицами на микроскопическом уровне, приводящим к обеднению возбужденного состояния.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на следующих российских и международных конференциях:

- 1) Saratov Fall Meeting -2022, -2023 (Саратов, Россия);
- 2) The 28th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'21)-2021 (Москва, Россия);
- 3) 6th IEEE International Conference on Information Technology and Nanotechnology -2020 (Самара, Россия);
- 4) XXI Всероссийская молодежная Самарская конкурс-конференция по оптике, лазерной физике и физике плазм-2023 (Самара, Россия);
- 5) The 29th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'22)-2022 (Москва, Россия);
- 6) «Енисейская фотоника – 2022» (Красноярск, Россия);
- 7) XI Международная конференция по фотонике и информационной оптике-2022 (Москва, Россия).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 12 работ в изданиях, входящих в список ВАК и индексируемых международными базами данных Scopus и WoS, в том числе 2 статьи в журналах ВАК, относящихся к уровню К1 и 1 статья в журнале уровня К2.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке и решении основных задач работы, в разработке методов теоретического анализа, моделировании, верификации, получении, обработке и интерпретации получаемых экспериментальных и теоретических данных. Представленные в диссертационной работе результаты получены или лично автором, или совместно с д.ф.-м.н. Зимняковым Д.А. и к.ф.-м.н. Волчковым С.С.

Объем и структура диссертации

Работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка использованных источников. Основное содержание работы изложено на 118 страницах и представлено на 41 рисунках и в 3 таблицах. Список литературы состоит из 141 источника.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ СЛУЧАЙНО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД

1.1. Фундаментальные принципы взаимодействия лазерного излучения со случайно-неоднородными флуоресцирующими средами

Исследование оптических свойств дисперсных систем, биологических тканей и композитных материалов методами лазерной спектроскопии невозможно без глубокого понимания процессов, происходящих при распространении когерентного излучения в средах со случайными пространственными флуктуациями диэлектрической проницаемости. Как отмечено в классических работах [15,16], переход от описания взаимодействия света с изолированной частицей к ансамблю частиц приводит к возникновению принципиально новых явлений — многократного рассеяния, диффузии фотонов и формирования спеклов. В случае наличия в среде флуорофоров картина усложняется каскадным характером процесса: рассеяние создает поле возбуждения, которое, в свою очередь, инициирует излучение флуоресценции, также подверженное рассеянию.

Взаимодействие лазерного излучения с флуоресцирующими случайно-неоднородными средами определяется сложным сочетанием нескольких фундаментальных физических процессов, включая многократное рассеяние, локализацию волн, нелинейные оптические эффекты и квантовые переходы в активных центрах [17-19]. Основополагающим механизмом является многократное рассеяние фотонов на флуктуациях показателя преломления, характерный размер которых варьируется от нанометров до десятков микрон [20]. В таких условиях траектории фотонов утрачивают «баллистический» характер и приобретают сложную диффузионную конфигурацию, а транспортная длина $l^* = 1/[\mu_s(1 - g)]$ (где μ_s – коэффициент рассеяния, g – фактор анизотропии среды) становится ключевым параметром, определяющим режим распространения излучения в системе [21]. При достаточной оптической толщине среды ($L \gg l^*$) наступает режим диффузии фотонов, описываемый уравнением диффузии для плотности

фотонов $\Phi(r, t)$, однако такое описание справедливо лишь в пренебрежении интерференционными эффектами.

Важнейшим следствием многократного рассеяния, выходящим за рамки диффузионного приближения, является возможность формирования замкнутых или слабозатухающих оптических траекторий за счет конструктивной интерференции волн, рассеянных по прямым и обратным путям [22]. В присутствии активной среды (флуорофоров, полупроводниковых нанокристаллов) такие траектории могут выступать в качестве распределенных резонаторов, обеспечивающих положительную обратную связь и условия для возникновения случайной лазерной генерации [4, 23]. Теоретической основой для понимания этих процессов служит концепция локализации Андерсона, первоначально разработанная для подвижных электронов в проводниках с флуктуирующим потенциалом, но впоследствии распространенная на классические волны в случайно-неоднородных диэлектрических средах [24,25]. Критическим параметром в данном случае выступает безразмерная проводимость kl^* (где $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число), и при $kl^* \rightarrow 1$ (критерий Иоффе-Регеля) наблюдается переход к режиму сильной локализации, когда волновая функция фотона экспоненциально затухает в пространстве [26]. В контексте флуоресцирующих систем локализация проявляется в виде пространственного ограничения оптических мод, что приводит к увеличению локальной плотности фотонных состояний и, как следствие, к усилению взаимодействия света с активными центрами (эффект Парселла) [27]. Экспериментально это подтверждается наблюдением резкого сужения спектра флуоресценции, появления узких пиков и порогового поведения интенсивности при превышении критической плотности мощности накачки, что является характерным признаком перехода к режиму случайной лазерной генерации [28,29].

Нелинейные оптические эффекты играют ключевую роль в формировании флуоресцентного отклика случайно-неоднородных сред при интенсивной лазерной накачке [30]. В условиях высоких пиковых мощностей, характерных для импульсных лазеров, становятся значимыми многофотонные процессы. В

частности, двухфотонное поглощение позволяет достигать возбуждения флуорофоров в глубине рассеивающей среды, используя длинноволновое излучение, в меньшей степени поглощаемое и рассеиваемое биотканями (так называемое «окно прозрачности») [31]. При этом вероятность возбуждения пропорциональна квадрату локальной интенсивности $P \propto I_2(r)$, что в сочетании со случайными флуктуациями поля из-за рассеяния приводит к сложной пространственной картине источников флуоресценции. Одновременно важное значение приобретают процессы безызлучательного переноса энергии между возбужденными состояниями молекул, включая резонансный перенос по Фёрстеру (FRET) и миграцию экситонов [32]. Эффективность FRET сильно зависит от расстояния ($E \propto R^{-6}$), и в условиях многократного рассеяния микроскопическое распределение интенсивности может модулировать скорость переноса из-за изменения эффективности возбуждения доноров [33].

Особый интерес представляет явление суперлюминесценции (усиленного спонтанного излучения), возникающее при когерентном взаимодействии множества возбужденных центров через поле излучения в случайной среде [34]. В отличие от традиционных лазерных систем, где обратная связь обеспечивается дискретными отражателями (зеркалами резонатора), в случайных средах положительная обратная связь формируется за счет интерференции многократно рассеянных волн, что приводит к сложной зависимости спектральных и пороговых характеристик от микроструктурных параметров среды — размера рассеивателей, их концентрации и показателя преломления [35]. В этом режиме время жизни фотона в среде τ_{ph} становится сравнимым со временем жизни возбужденного состояния флуорофора τ_{fl} , что требует совместного решения уравнений для поля и населенностей.

Теоретическое описание перечисленных процессов требует учета как волновой природы света (интерференционные эффекты, когерентная обратная связь, локализация), так и его корпускулярных свойств (дискретные акты поглощения и излучения). На сегодняшний день это реализовано в гибридных вычислительных моделях, сочетающих методы Монте-Карло для трассировки

фотонов (учитывающие геометрию рассеяния и поглощения на классическом уровне) с квантово-механическим описанием кинетики населенностей активных центров [36,37]. Такой подход позволяет рассчитывать не только стационарные, но и временные характеристики флуоресцентного отклика, что критически важно для интерпретации данных время-разрешенной спектроскопии.

Экспериментальные исследования взаимодействия света с флуоресцирующими случайными средами выявили несколько принципиально важных закономерностей [38]. Во-первых, было установлено, что переход к режиму случайной лазерной генерации существенно зависит от соотношения между транспортной длиной l^* и характерным масштабом распространения стимулированного излучения в среде (далее длиной усиления) $l_g = 1/(\sigma_{em} \cdot N_{inv})$ (где σ_{em} — сечение вынужденного излучения, N_{inv} — плотность инверсной населенности). Оптимальные условия для возникновения когерентной обратной связи достигаются при $l_g \approx l^*$, когда усиление на длине рассеяния компенсирует потери на вывод излучения [39]. Во-вторых, обнаружена сильная корреляция спектральных характеристик флуоресценции (положение и ширина пиков) со структурными параметрами среды — функцией распределения частиц по размерам и показателем преломления матрицы [40]. В-третьих, показано, что пространственное распределение флуоресцентного излучения может существенно отличаться от распределения накачки из-за эффектов переноса энергии, переизлучения и диффузии возбуждения, что необходимо учитывать при томографической реконструкции [41].

Эти результаты имеют важное прикладное значение для разработки новых диагностических методов, основанных на анализе параметров случайного лазерного излучения, таких как спектральное качество $Q = \lambda/\Delta\lambda$, пороговая интенсивность накачки и пространственная когерентность [42]. Особенно перспективными представляются подходы, сочетающие анализ флуоресцентного отклика с методами оптической когерентной томографии (ОКТ) и диффузионной оптической томографии (DOT), что позволяет получать трехмерную информацию о структуре, составе и функциональном состоянии исследуемых образцов [43].

Дальнейшее развитие этого направления требует углубленного изучения влияния динамических процессов (броуновская диффузия частиц, тепловые флуктуации показателя преломления) на характеристики случайной лазерной генерации, а также разработки новых теоретических моделей, адекватно описывающих переходные режимы между спонтанной эмиссией, суперлюминесценцией и полностью когерентным излучением в неупорядоченных средах с усилением [44,45].

1.2. Микроскопические параметры и спектрально-кинетические характеристики флуоресценции в рассеивающих средах

Флуоресцентный отклик случайно-неоднородной среды формируется в результате сложного взаимодействия между микроскопическими свойствами флуорофоров (сечения поглощения и излучения, квантовый выход, время жизни возбужденного состояния) и макроскопическими оптическими параметрами среды (коэффициенты рассеяния и поглощения, фактор анизотропии). Понимание того, как многократное рассеяние модифицирует измеряемые спектральные и временные характеристики, является ключевым для корректной интерпретации данных лазерной спектроскопии [17, 32].

В отсутствие рассеяния квантовый выход флуоресценции Q определяется как отношение числа излученных фотонов к числу поглощенных и выражается через радиационную (k_r) и безызлучательную (k_{nr}) константы скорости:

$$Q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{\tau}{\tau_r} \quad (1.1)$$

где $\tau = 1/(k_r + k_{nr})$ — измеряемое время жизни, а τ_r — радиационное (естественное) время жизни [32]. В случайно-неоднородной среде ситуация принципиально меняется. Во-первых, локальная интенсивность возбуждающего света $I(r)$ становится случайной функцией координат вследствие интерференции многократно рассеянных волн и формирования спекл-структуры [50]. Во-вторых, вероятность излучения фотона в направлении детектора зависит от условий распространения эмиссионного излучения через ту же мутную среду.

Эффективное сечение поглощения σ_a в рассеивающей среде перестает быть чисто молекулярной характеристикой. В условиях многократного рассеяния оно модифицируется за счет локального увеличения плотности фотонных состояний (эффект Парселла), что может приводить к изменению радиационной константы скорости [25,27]. Для слабых рассеивателей эта модификация незначительна, однако в средах с сильной пространственной неоднородностью диэлектрической проницаемости изменение локальной плотности состояний может достигать десятков процентов [44].

Квантовый выход флуоресценции, измеряемый в эксперименте с рассеивающей средой, представляет собой эффективный квантовый выход Q_{eff} , который зависит не только от молекулярных параметров, но и от геометрии эксперимента, оптических свойств среды на длинах волн возбуждения и эмиссии, а также от пространственного распределения флуорофоров [38]. Паттерсон и Пог показали, что связь между измеряемым сигналом и истинным квантовым выходом описывается интегральным соотношением, учитывающим функции распределения флюенса для возбуждающего и эмиссионного излучения [47].

Спектр флуоресценции, регистрируемый на поверхности случайно-неоднородной среды, может существенно отличаться от истинного спектра излучения флуорофоров. Основными механизмами, приводящими к спектральным искажениям, являются:

Эффект перепоглощения (реабсорбции): Коротковолновая часть спектра флуоресценции перекрывается со спектром поглощения тех же или соседних флуорофоров. В плотных средах излученные фотоны с меньшей длиной волны (ближе к спектру поглощения) имеют более высокую вероятность быть повторно поглощенными до выхода из среды [52]. Это приводит к кажущемуся красному смещению спектра и изменению его формы. Степень искажения зависит от концентрации флуорофоров и оптической толщины среды на длине волны эмиссии. На рисунке 1.1(а) показано типичное перекрытие спектров поглощения и флуоресценции, а на рисунке 1.1(б) — трансформация регистрируемого спектра

при увеличении эффективной оптической плотности среды D_{eff} , пропорциональной концентрации флуорофоров.

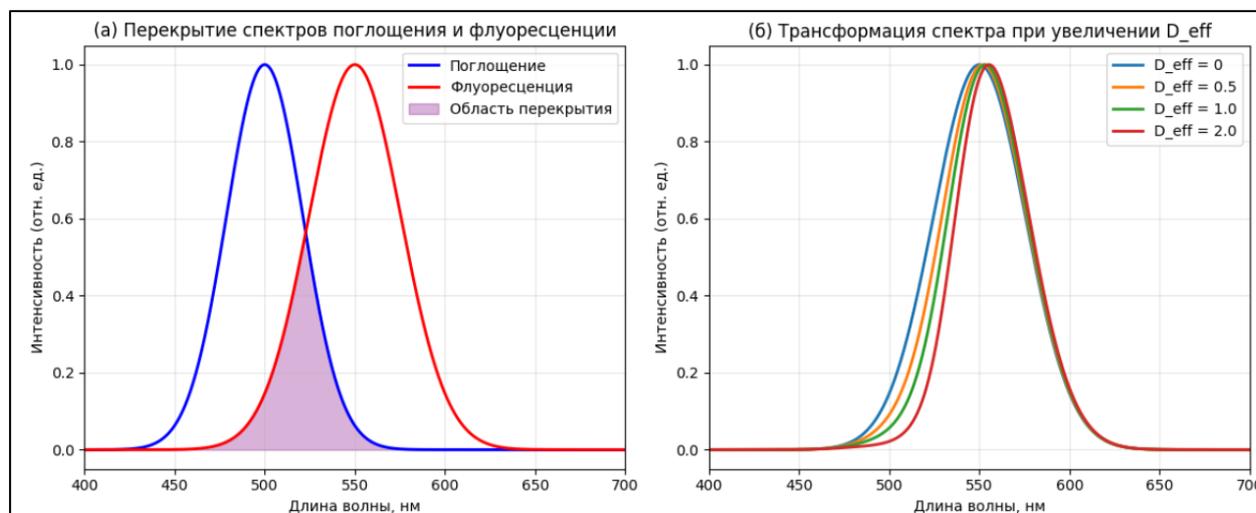


Рисунок 1.1 — Иллюстрация эффекта перепоглощения (реабсорбции) в спектрах флуоресценции случайно-неоднородных сред.

(а) Перекрывание спектров поглощения (синяя кривая) и флуоресценции (красная кривая) для типичного флуорофора. Фиолетовая область показывает спектральный интервал, в котором возможно повторное поглощение излученных фотонов. (б) Трансформация регистрируемого спектра флуоресценции при увеличении эффективной оптической плотности среды D_{eff} , пропорциональной концентрации флуорофора и толщине образца. С ростом D_{eff} наблюдается подавление коротковолнового крыла и красное смещение эффективного пика эмиссии. График построен автором на основе подхода, описанного в [51,52].

Спектральная зависимость рассеяния: Коэффициент рассеяния $\mu_s(\lambda)$ обычно убывает с ростом длины волны (приблизительно $\mu_s \sim \lambda^{-\alpha}$, где α зависит от размера рассеивателей). Следовательно, длинноволновая часть спектра флуоресценции распространяется с меньшим затуханием и вносит больший вклад в детектируемый сигнал по сравнению с коротковолновой [52]. Это также приводит к «красному» смещению регистрируемого спектра.

Зависимость глубины проникновения от длины волны возбуждения: Разные спектральные компоненты возбуждающего излучения проникают на разную глубину. При использовании широкополосного возбуждения это создает дополнительную неопределенность в интерпретации спектров [54].

Количественное описание этих эффектов требует решения связанной задачи переноса излучения для двух длин волн, что обычно реализуется методами Монте-

Карло или с использованием диффузионного приближения для каждого спектрального канала [37].

Время жизни флуоресценции τ является важнейшим параметром, чувствительным к микроокружению флуорофора, но практически независимым от его концентрации в прозрачных растворах. В рассеивающих средах ситуация кардинально меняется. Измеряемая кривая затухания флуоресценции $I_{meas}(t)$ представляет собой свертку трех процессов [49,55]:

$$I_{meas}(t) = I_{laser}(t) * E(t) * H(t) \quad (1.2)$$

где $I_{laser}(t)$ — форма импульса накачки, $E(t) = \exp(-t/\tau)$ — истинная кинетика затухания флуорофора, а $H(t)$ — функция распределения времени прихода фотонов (TPSF), обусловленная распространением излучения в рассеивающей среде.

Функция $H(t)$ имеет характерный вид с быстрым начальным участком (ранние фотоны, рассеянные под малыми углами или из приповерхностных слоев) и протяженным степенным хвостом $H(t) \sim t^{-5/2}$ для диффузионного режима [47]. Наличие этого хвоста приводит к тому, что измеряемое "эффективное" время жизни τ_{meas} , полученное подгонкой экспериментальной кривой одноэкспоненциальной моделью, всегда превышает истинное время жизни τ .

На рисунке 1.2 схематично показано искажение кинетики затухания флуоресценции при наличии рассеяния. Видно, что даже после окончания импульса возбуждения детектируемый сигнал продолжается значительно дольше из-за многократного рассеяния фотонов в среде.

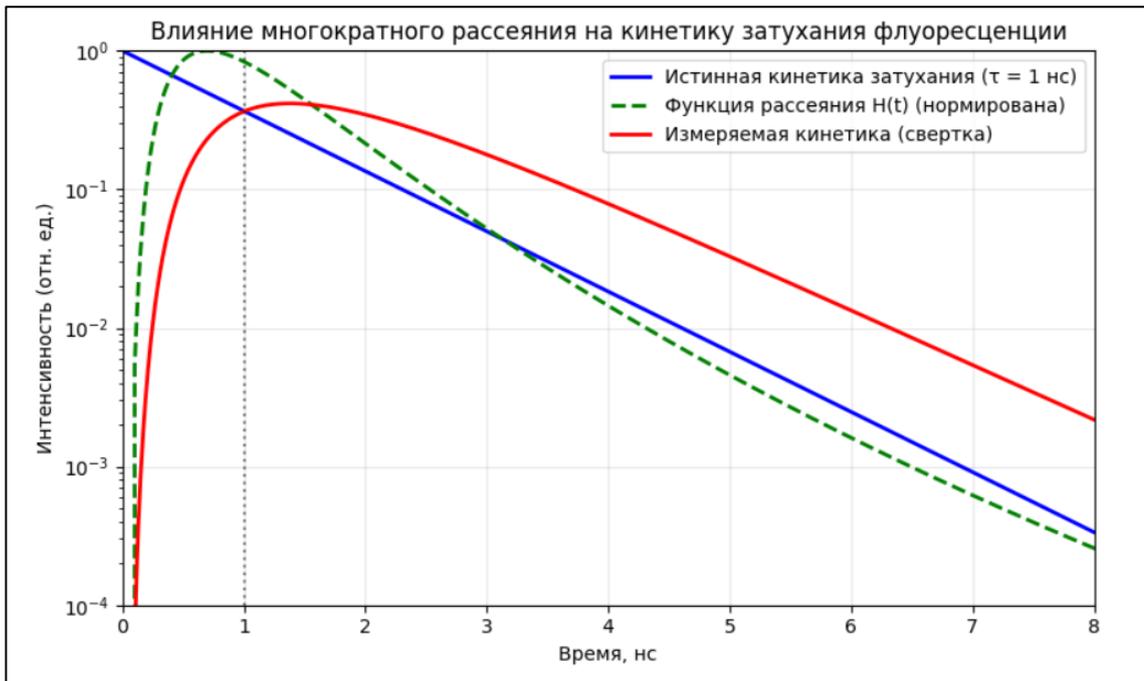


Рисунок 1.1 — Моделирование влияния многократного рассеяния на измеряемую кинетику затухания флуоресценции. Показаны истинная кинетика затухания флуорофора с временем жизни $\tau = 1$ нс (синяя линия), функция распределения времен прихода фотонов $H(t)$ для рассеивающей среды (зелёная пунктирная линия) и результирующая измеряемая кривая (красная линия), полученная свёрткой. График выполнен автором на основе модели, описанной в [47,49].

Для количественного анализа временных характеристик в рассеивающих средах разработаны методы, основанные на анализе формы кривой TPSF. В частности, метод моментов позволяет разделить вклад рассеяния и истинного затухания [57], а методы временной селекции (стробирования) — выделять ранние фотоны, прошедшие минимальный путь и несущие информацию о приповерхностных слоях [58].

В контексте импульсной лазерной спектроскопии случайно-неоднородных сред удобно ввести понятие эффективного сечения детектирования Σ_{det} , которое объединяет вероятность возбуждения флуорофора, вероятность излучения фотона и вероятность его регистрации после прохождения через рассеивающую среду [59]:

$$\Sigma_{det}(r_s, r_d, \lambda_{exc}, \lambda_{em}) = \sigma_a(\lambda_{exc})Q \cdot G_{exc}(r, r_s, \lambda_{exc}) \cdot G_{em}(r, r_d, \lambda_{em}) \quad (1.3)$$

где G_{exc} и G_{em} — функции Грина, описывающие распространение возбуждающего и эмиссионного излучения между точкой локализации флуорофора r , источником r_s и детектором r_d . Такое представление, развитое в

работах группы А. Йода и Д. Боаса [48,50], позволяет рассматривать флуоресцентную спектроскопию в мутных средах как задачу формирования изображения с помощью диффузионных фотонных волн и является основой для методов флуоресцентной томографии.

Таким образом, микроскопические параметры флуоресценции в рассеивающих средах проявляются только через их свертку с макроскопическими транспортными характеристиками. Разделение этих вкладов составляет основную задачу количественной спектроскопии и требует применения либо методов временного разрешения, либо измерений при варьировании геометрии источника и детектора.

1.3. Роль β -фактора в стохастических лазерных системах и механизмы ап-конверсии

Переход от линейной флуоресценции к режимам с усилением и нелинейным преобразованием частоты знаменует собой качественный скачок в физике взаимодействия лазерного излучения со случайно-неоднородными средами. В условиях интенсивной накачки определяющую роль начинают играть два взаимосвязанных явления: возникновение положительной обратной связи за счет многократного рассеяния, количественно характеризуемое фактором усиления (β -фактором), и нелинейные механизмы повышения энергии фотонов, важнейшим из которых является ап-конверсия. Понимание этих процессов необходимо как для интерпретации экспериментальных данных в экстремальных режимах, так и для разработки новых методов глубинного зондирования биотканей [19,29,61].

В традиционной лазерной физике фактор спонтанного излучения β определяется как доля фотонов спонтанной эмиссии, попадающих в лазерную моду [34,62]. Для идеального резонатора с объёмом моды V_m и добротностью Q величина β обратно пропорциональна числу мод, взаимодействующих с активной средой: $\beta \propto \lambda^3 / (V_m Q)$. Чем выше β , тем меньшая инверсия населённостей требуется для достижения порога генерации, и тем более плавным становится переход от спонтанного излучения к когерентному [63].

В случайно-неоднородных средах с усилением понятие «моды» теряет свою однозначность. Роль резонатора здесь выполняют замкнутые или слабозатухающие траектории, формирующиеся за счёт интерференции многократно рассеянных волн (слабая локализация) или даже андерсоновской локализации [25, 64]. В таких системах β -фактор становится функцией микроструктурных параметров — транспортной длины l^* , длины усиления $l_g = 1/(\sigma_{em} \cdot N_{inv})$, а также размера и формы образца [39,65].

Теоретический анализ, проведённый в работах [66,67], показывает, что в диффузионном режиме β можно оценить как отношение объёма, в котором локализована мода, к полному объёму активной среды. Для трёхмерных случайных лазеров с некогерентной обратной связью (интенсивностная обратная связь) типичные значения β лежат в диапазоне $10^{-5} - 10^{-3}$, что значительно выше, чем в обычных лазерах, но всё же требует достаточно высокой накачки [29]. В режиме когерентной обратной связи, когда формируются пространственно-локализованные моды (резонаторы Андерсона), β может приближаться к единице для отдельных мод, что приводит к резкому снижению порога и появлению узких пиков в спектре генерации [19,68].

На рисунке 1.3 схематично показана зависимость пороговой интенсивности накачки от β -фактора для различных типов случайных лазеров. Видно, что увеличение β на три порядка снижает порог более чем на порядок, что делает поиск сред с высоким β ключевой задачей при создании низкопороговых случайных лазеров.

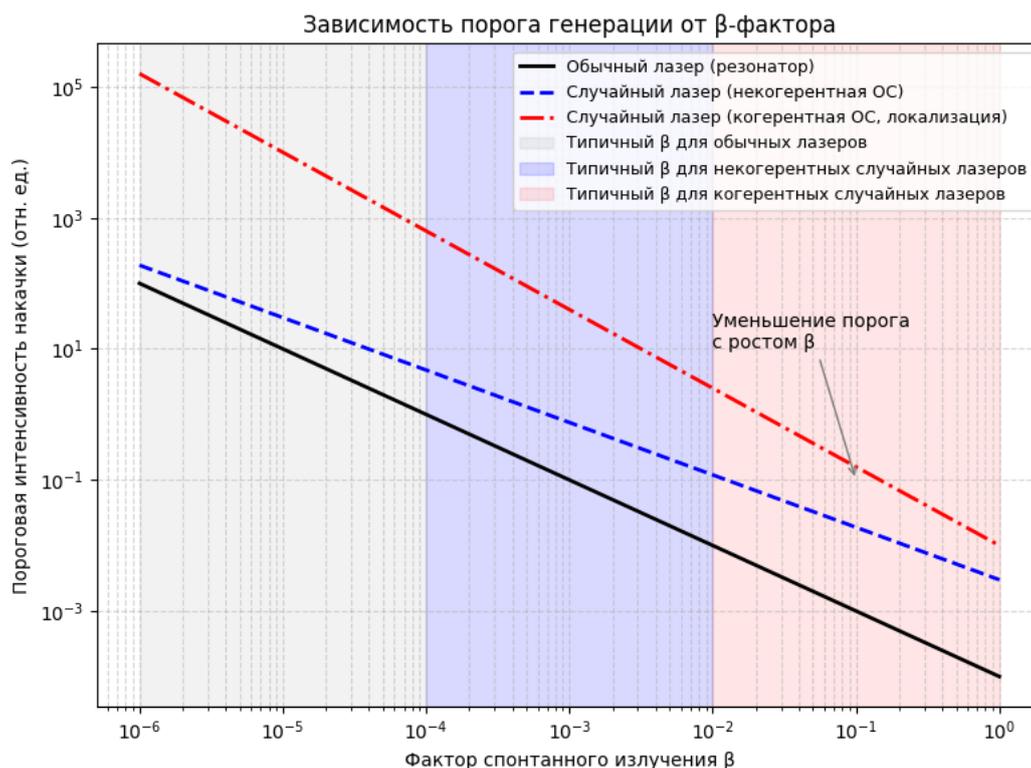


Рисунок 1.3 — Зависимость пороговой интенсивности накачки от фактора спонтанного излучения β для случайных лазеров с различными механизмами обратной связи. Кривые построены для типичных параметров активной среды (сечение усиления 10^{-16} см^2 , время жизни возбуждённого состояния 1 нс). С увеличением β порог резко снижается, причём в режиме когерентной обратной связи (локализованные моды) достижимы значения β , близкие к единице.

Адаптировано из [65,69].

Экспериментальное определение β -фактора в случайных средах обычно основано на анализе зависимости выходной интенсивности от мощности накачки вблизи порога [70]. По наклону кривой в двойных логарифмических координатах можно оценить параметр, связанный с β . Более точные методы используют измерение спектрального сужения и временной динамики излучения [71].

Ап-конверсия (up-conversion) представляет собой процесс, в результате которого поглощение двух или более низкоэнергетических фотонов приводит к испусканию одного фотона с более высокой энергией [72,73]. Этот феномен особенно важен для биофотоники, поскольку позволяет использовать длинноволновое (инфракрасное) возбуждение, глубже проникающее в ткани, а детектировать сигнал в видимой или ближней ИК-области, где чувствительность фотоприёмников максимальна [74,75].

Выделяют два основных механизма ап-конверсии:

Последовательное поглощение с участием промежуточных уровней (ESA — Excited State Absorption): Ион или молекула, уже находящаяся в возбуждённом состоянии, поглощает ещё один фотон, переходя на более высокий энергетический уровень, с последующей эмиссией коротковолнового фотона [76]. Этот процесс наиболее эффективен в материалах с богатой структурой энергетических уровней, таких как ионы редкоземельных элементов (Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}).

Ап-конверсия с переносом энергии (ETU — Energy Transfer Up-conversion): Два соседних возбуждённых иона обмениваются энергией таким образом, что один переходит в основное состояние, а второй — на более высокий возбуждённый уровень, откуда затем происходит излучательный переход [78]. ETU доминирует при высоких концентрациях активаторов и является основным механизмом в большинстве эффективных ап-конверсионных материалов (например, в наночастицах NaYF_4 , легированных $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$).

На рисунке 1.5 представлены типичные схемы уровней для ESA и ETU на примере ионов Er^{3+} при возбуждении излучением 980 нм.

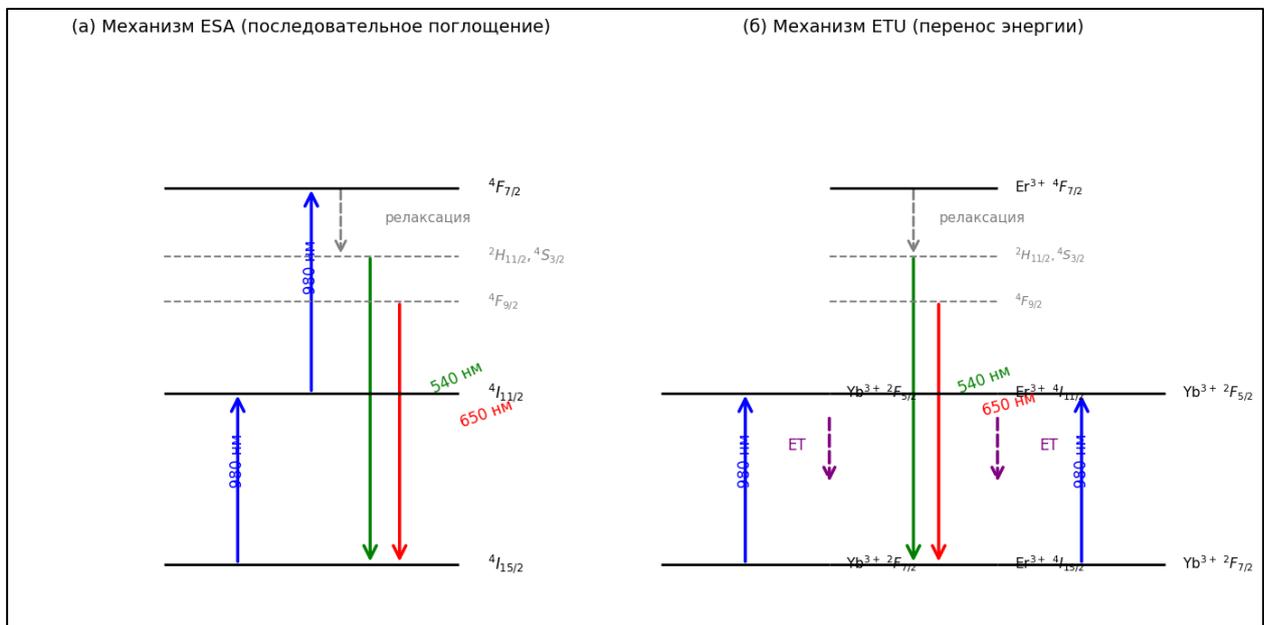


Рисунок 1.5 — Механизмы ап-конверсии в ионах Er^{3+} при возбуждении 980 нм. (а) Последовательное поглощение (ESA): ион поглощает два фотона последовательно через промежуточный уровень $4I_{11/2}$. (б) Ап-конверсия с переносом энергии (ETU): два иона Yb^{3+} (сенсбилизаторы) передают энергию иону Er^{3+} , переводя его на уровень $4F_{7/2}$, после релаксации

наблюдается эмиссия в зелёной и красной областях спектра. Составлено автором на основе данных [73,78].

При помещении ап-конверсионных наночастиц или молекул в рассеивающую среду эффективность преобразования может существенно изменяться под влиянием многократного рассеяния [79,80]. С одной стороны, рассеяние увеличивает эффективную длину пути фотонов возбуждения в среде, что повышает вероятность их поглощения наночастицами («эффект увеличения флюенса»). С другой стороны, статистические флуктуации интенсивности (спеклы) могут создавать локальные области с экстремально высокой плотностью мощности, где нелинейные процессы (в том числе ап-конверсия) протекают значительно эффективнее [81].

Кроме того, рассеяние на самой длине волны эмиссии может приводить к перепоглощению и дополнительным каналам переноса энергии, изменяя наблюдаемый спектр ап-конверсионной люминесценции [82]. В толстых образцах необходимо учитывать также эффекты экранирования: верхние слои, содержащие наночастицы, поглощают значительную часть накачки, экранируя нижележащие области [83].

Теоретическое описание ап-конверсии в мутных средах требует совместного решения уравнений переноса для накачки и эмиссии с учётом нелинейной кинетики населённостей активных центров. В работах [84,85] предложены гибридные модели, сочетающие метод Монте-Карло для распространения фотонов и скоростные уравнения для уровней редкоземельных ионов.

Интересной и пока малоисследованной областью является использование ап-конверсионных материалов в качестве активной среды для случайных лазеров [86,87]. Высокий β -фактор, характерный для локализованных мод в сильно рассеивающих средах, может существенно снизить порог генерации, а ап-конверсия позволяет накачивать такой лазер излучением ближнего ИК-диапазона, что особенно привлекательно для биомедицинских приложений [88].

Эксперименты с наночастицами $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$, внедрёнными в пористые матрицы или полимерные плёнки с рассеивателями, продемонстрировали

возможность получения случайной лазерной генерации в зелёной и красной областях спектра при накачке импульсным лазером 980 нм [89,90]. В таких системах β -фактор определяется не только структурой рассеивающей среды, но и нелинейным характером возбуждения, что приводит к нетривиальной зависимости порога от интенсивности накачки.

Таким образом, изучение β -фактора и механизмов ап-конверсии в случайно-неоднородных средах открывает новые возможности для создания миниатюрных источников когерентного излучения с перестраиваемой длиной волны и для развития методов биофотоники. Дальнейшее развитие этой области требует как уточнения теоретических моделей, так и систематических экспериментальных исследований корреляции между структурными параметрами среды и нелинейно-оптическими характеристиками.

1.4. Нелинейные режимы флуоресценции и переход к стохастической лазерной генерации

При увеличении интенсивности лазерного возбуждения излучение флуоресцирующих случайно-неоднородных сред претерпевает ряд качественных изменений, связанных с переходом от спонтанного излучения к режимам с усилением и, в конечном итоге, к стохастической (случайной) лазерной генерации. Этот переход сопровождается нелинейными эффектами, такими как насыщение поглощения, усиление спонтанного излучения, сужение спектра и формирование когерентных мод за счёт интерференции многократно рассеянных волн [1,19,39]. Понимание этих процессов необходимо как для интерпретации экспериментальных данных в экстремальных режимах накачки, так и для разработки новых типов лазерных источников с уникальными свойствами [18,29].

В слабопоглощающих рассеивающих средах, содержащих флуорофоры, с ростом мощности накачки можно выделить три характерных режима [91,92]:

Режим линейной флуоресценции: При низких интенсивностях накачки ($I_p \ll I_{sat}$, где I_{sat} — интенсивность насыщения) населённость возбуждённого состояния мала, и излучение является чисто спонтанным. Интенсивность флуоресценции

линейно растёт с мощностью накачки, а спектр соответствует стационарному спектру спонтанного излучения флуорофоров, модифицированному эффектами перепоглощения и рассеяния (см. п. 1.2).

Режим усиленного спонтанного излучения (ASE — Amplified Spontaneous Emission): При превышении некоторого порога, когда усиление на длине распространения становится сравнимым с потерями, спонтанные фотоны, распространяющиеся в среде, начинают эффективно усиливаться за счёт вынужденных переходов [93]. В этом режиме зависимость выходной интенсивности от накачки становится суперлинейной, а спектр излучения сужается (обычно в 2–5 раз) вследствие того, что наибольшее усиление получают фотоны вблизи максимума спектра усиления [94]. Важно подчеркнуть, что в ASE-режиме обратная связь отсутствует, и излучение остаётся некогерентным.

Режим стохастической лазерной генерации (random lasing): При дальнейшем увеличении накачки многократное рассеяние начинает играть роль распределённого резонатора. За счёт интерференции волн, рассеянных по замкнутым или слабозатухающим траекториям, формируются пространственно-локализованные моды, в которых возможно накопление фотонов и развитие когерентной генерации [19,95]. Характерными признаками этого режима являются появление узких пиков (шириной менее 0,1 нм) в спектре излучения, пороговое поведение интенсивности и резкое увеличение степени когерентности [96,97].

На рисунке 1.5 схематично показана типичная зависимость интегральной интенсивности и ширины спектра излучения от мощности накачки, иллюстрирующая переход между описанными режимами.

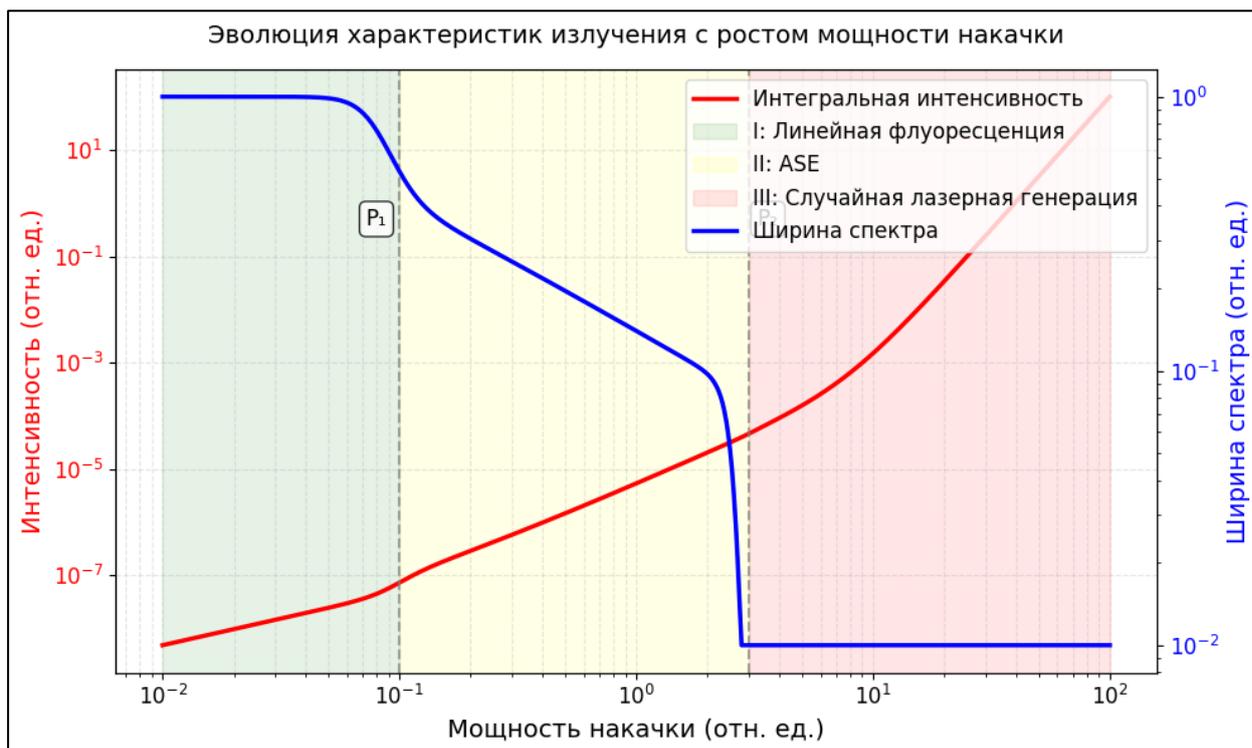


Рисунок 1.5 — Эволюция характеристик излучения флуоресцирующей случайно-неоднородной среды с ростом мощности накачки. Показаны интегральная интенсивность (красная кривая) и ширина спектра (синяя кривая) в логарифмическом масштабе. Выделены три области: I — линейная флуоресценция, II — усиленное спонтанное излучение (ASE), III — случайная лазерная генерация. Пороговые значения P_1 и P_2 соответствуют началу режима ASE и переходу к когерентной генерации соответственно. Адаптировано из [91,98].

Ключевым вопросом физики случайных лазеров является природа обратной связи, обеспечивающей когерентную генерацию. В зависимости от степени беспорядка и соотношения между длиной усиления l_g и транспортной длиной l^* выделяют два основных механизма [39,99]:

Некогерентная (интенсивностная) обратная связь: В средах с относительно слабым рассеянием ($l^* \gg \lambda$) многократное рассеяние просто увеличивает время пребывания фотонов в активной области, что эквивалентно увеличению эффективной длины усиления. Генерация возникает за счёт накопления энергии, но интерференционные эффекты несущественны, и спектр генерации остаётся гладким (широкополосным) [100]. Такой режим часто наблюдается в порошках и пористых материалах при не слишком высоких концентрациях рассеивателей [4].

Когерентная (интерференционная) обратная связь: В сильно рассеивающих средах ($l^* \sim \lambda$) интерференция многократно рассеянных волн приводит к

формированию локализованных мод — аналогов мод резонатора в обычных лазерах [19,95]. Эти моды возникают благодаря слабой локализации (конструктивной интерференции волн, рассеянных по обращённым путям) либо андерсоновской локализации в режиме сильного беспорядка [25,64]. Именно такие моды ответственны за появление узких спектральных пиков и пространственной когерентности излучения.

Экспериментально различие между этими механизмами проявляется в статистике спектров и временной динамике излучения. В режиме когерентной обратной связи спектр содержит множество узких пиков, положение которых флуктуирует от импульса к импульсу, что отражает случайный характер мод [102,103]. На рисунке 1.6 представлены типичные спектры излучения случайного лазера при различных уровнях накачки, демонстрирующие переход от широкого спектра ASE к многопиковой структуре в режиме когерентной генерации.

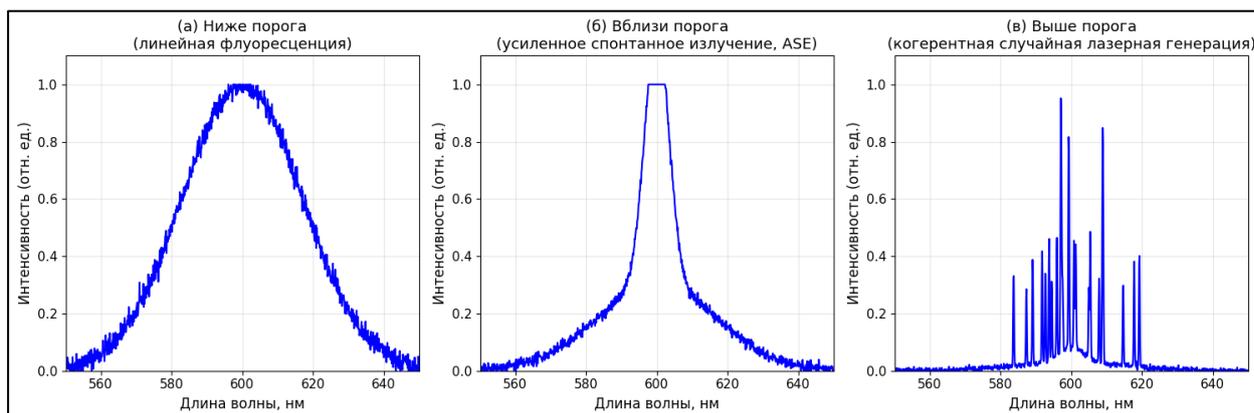


Рисунок 1.6 — Эволюция спектра излучения случайного лазера с ростом мощности накачки. При низкой накачке (ниже порога) наблюдается широкий спектр флуоресценции.

Вблизи порога появляется узкий пик ASE. Выше порога генерации спектр состоит из множества узких пиков, соответствующих локализованным модам.

Адаптировано из [19,91].

Теоретическое описание случайной лазерной генерации обычно базируется на уравнениях переноса излучения с учётом усиления или на волновом уравнении со случайным потенциалом и нелинейной поляризацией [104,105]. В диффузионном приближении условие порога генерации можно записать как баланс усиления и потерь:

$$\frac{1}{l_g} = \frac{1}{l^*} + \frac{1}{L_{abs}} \quad (1.4)$$

где L_{abs} — длина поглощения, связанная с нерезонансными потерями [39,106]. Однако диффузионное приближение не учитывает интерференционные эффекты, поэтому для описания когерентной обратной связи необходимы более тонкие модели, такие как численное решение уравнения Максвелла со случайной диэлектрической проницаемостью или подход на основе случайных матриц [107,108].

Важной особенностью случайных лазеров является отсутствие чётко определённых мод в традиционном смысле. Вместо этого говорят о «квазимодах» (quasimodes) — решениях волнового уравнения с комплексными собственными частотами, добротность которых определяется временем жизни фотонов в среде [109,110]. При включении усиления некоторые квазимоды могут достичь порога генерации, причём из-за их перекрытия и неортогональности наблюдается сложная конкуренция мод, приводящая к нестабильностям и хаотической динамике [111,112].

Вблизи порога генерации и в режиме развитой случайной лазерной генерации статистика интенсивности и спектральных флуктуаций подчиняется законам, отличным от гауссовой статистики тепловых источников. Экспериментально и теоретически показано, что распределение интенсивности в спектральных пиках имеет тяжёлые хвосты, описываемые распределением Леви [113,114]. Это связано с тем, что вклад в генерацию дают редкие, но очень высокодобротные моды, возникающие вследствие сильных флуктуаций потенциала (конструктивной интерференции в специфических конфигурациях рассеивателей) [115,116].

Статистика Леви проявляется также в распределении порогов генерации и в зависимости выходной мощности от накачки: в некоторых образцах наблюдается плавный порог, в других — резкие скачки, соответствующие включению отдельных высокодобротных мод [117]. Это явление открывает возможности для создания «лазеров с редкими событиями», где генерация обусловлена единичными модами с экстремальной добротностью [118].

Импульсный характер возбуждения, используемый в данной диссертационной работе, привносит дополнительные аспекты в исследование случайной лазерной генерации. При накачке короткими лазерными импульсами (длительностью пикосекунды – наносекунды) важную роль играет соотношение между временем жизни фотонов в среде τ_{ph} , временем жизни возбуждённого состояния τ и длительностью импульса накачки τ_p [2,119].

Если $\tau_{ph} \ll \tau_p$, генерация успевает установиться квазистационарно, и её свойства близки к стационарному случаю. В противоположном пределе ($\tau_{ph} > \tau_p$) наблюдается задержка генерации относительно импульса накачки, а также послеимпульсные явления — релаксационные колебания и затухание «хвоста» излучения за счёт выхода фотонов из локализованных мод [3,5]. Временные измерения позволяют непосредственно определить время жизни фотонов и, следовательно, добротность мод, что даёт ценную информацию о степени локализации.

На рисунке 1.7 схематично показаны основные процессы, формирующие обратную связь в случайном лазере, и временная динамика сигнала.

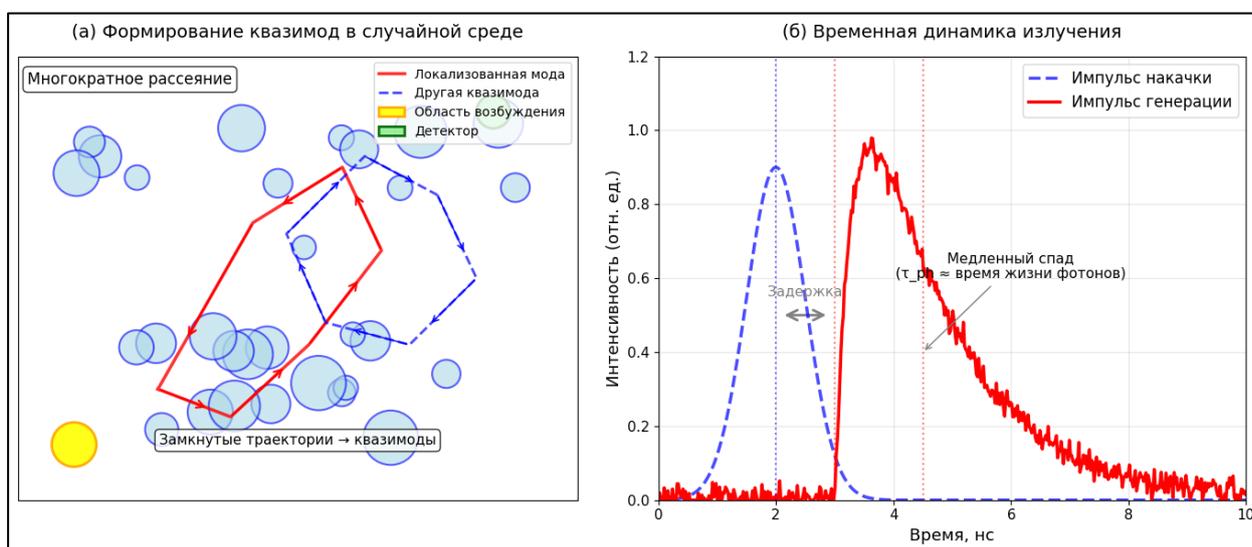


Рисунок 1.7 — Схема формирования обратной связи и временная динамика излучения случайного лазера. (а) Иллюстрация замкнутых траекторий фотонов за счёт многократного рассеяния, формирующих квазимоды. (б) Типичная форма импульса генерации (красная кривая) относительно импульса накачки (синяя пунктирная) в режиме, когда время жизни фотонов сравнимо с длительностью импульса. Наблюдается задержка пика генерации и затянутый спад. Составлено автором на основе [2,6].

Таким образом, переход к стохастической лазерной генерации в случайно-неоднородных средах представляет собой сложный многоступенчатый процесс, в котором ключевую роль играют многократное рассеяние, интерференционные эффекты и нелинейное усиление. Исследование этого перехода методами импульсной лазерной спектроскопии позволяет получить уникальную информацию о структуре среды и динамике фотонов, а также открывает пути к созданию новых типов источников излучения с контролируемыми свойствами.

1.5. Фундаментальные ограничения методов импульсной лазерной спектроскопии в диагностике случайно-неоднородных сред

Несмотря на впечатляющие успехи в понимании физики случайных лазеров и разработке диагностических приложений на их основе, практическая реализация методов импульсной лазерной спектроскопии флуоресцирующих сред сталкивается с рядом фундаментальных ограничений. Эти ограничения обусловлены как самой природой многократного рассеяния, так и нелинейными эффектами, возникающими при высоких интенсивностях накачки. Их анализ необходим для корректной интерпретации экспериментальных данных и определения границ применимости разрабатываемых диагностических подходов [54,70,102].

Ключевым следствием многократного рассеяния является потеря информации о первоначальном направлении и фазе зондирующего излучения. Это приводит к тому, что сигнал, регистрируемый на поверхности образца, представляет собой суперпозицию вкладов от множества траекторий фотонов, прошедших различные пути в среде. В результате:

Некорректность обратной задачи. Восстановление распределения флуорофоров или оптических параметров среды по измеренным сигналам (стационарным или временным) является математически некорректной задачей: существует бесконечно много распределений, дающих одинаковый наблюдаемый сигнал [19,107]. Для получения единственного решения необходима априорная информация или использование регуляризирующих алгоритмов, что всегда вносит дополнительную погрешность.

Ограничение пространственного разрешения. В диффузионном режиме характерный масштаб, на котором можно различить две флуоресцентные неоднородности, определяется транспортной длиной l^* и составляет величину порядка нескольких l^* [73, 134]. Для типичных биотканей с $l^* \approx 0.5 - 1$ мм это означает, что разрешение методов диффузионной флуоресцентной томографии не превышает 2–3 мм, что недостаточно для многих клинических задач.

Искажение спектрально-кинетических параметров. Как показано в п. 1.2, измеряемые спектры и времена затухания флуоресценции существенно отличаются от истинных вследствие перепоглощения и спектральной зависимости рассеяния [47,55]. Разделение вкладов собственно флуорофора и транспортных искажений требует либо сложных модельных подгонок, либо использования методов временного стробирования, которые, в свою очередь, снижают отношение сигнал/шум [58].

При использовании лазерных источников высокой когерентности в случайно-неоднородной среде формируется спекл-модулированное поле накачки (п. 3.1). Это приводит к следующим эффектам:

Пространственная неоднородность возбуждения. Интенсивность накачки в различных точках среды флуктуирует в масштабах порядка размера спеклов ($\sim \lambda/\Omega$). В результате даже при макроскопически однородной среде возбуждение флуорофоров оказывается статистически неоднородным, что может приводить к флуктуациям флуоресцентного отклика и усложнять интерпретацию данных [104,109].

Локализация флуоресценции и образование локальных эмиттеров. В рамках концепции, развитой в работах [106,133], спекл-модуляция приводит к тому, что флуоресцентный отклик формируется ансамблем локальных эмиттеров, ассоциированных с областями повышенной интенсивности накачки. Это обстоятельство, с одной стороны, позволяет объяснить эффекты насыщения спектрального сужения (п. 4.5), но с другой – вносит дополнительную неопределённость в связь между усреднёнными характеристиками среды и наблюдаемым сигналом.

Предельная населённость возбуждённого состояния. Как показано в п. 4.5, максимальная доля возбуждённых молекул флуорофора в локальном эмиттере ограничена конкуренцией между вынужденным излучением и радиационными потерями: $f_{max} = \sigma_{rad} / \langle \sigma_{st} \rangle$ Это фундаментально ограничивает достижимую степень инверсии населённостей, а следовательно, и максимально возможное усиление флуоресценции [57, 149].

При увеличении интенсивности лазерных импульсов в игру вступают нелинейные процессы, которые могут как ограничивать, так и искажать диагностический сигнал:

Насыщение поглощения. При высоких интенсивностях накачки населённость основного состояния уменьшается, и коэффициент поглощения перестаёт быть постоянным, что нарушает линейную зависимость сигнала флуоресценции от мощности накачки и затрудняет количественные измерения концентраций флуорофоров [94,98].

Многофотонное возбуждение и фотоповреждения. В случае фемтосекундных импульсов возможно двух- и трёхфотонное возбуждение флуоресценции, что может быть полезно для глубинного зондирования, но также ведёт к нелинейной зависимости сигнала и риску фотоповреждения биотканей [4, 63]. Порог фотоповреждения ограничивает максимально допустимую интенсивность накачки, особенно для *in vivo* применений.

Тепловые эффекты. Даже при импульсном воздействии при высоких частотах повторения может накапливаться тепловая энергия, приводящая к изменению показателя преломления, термолинзе и даже коагуляции тканей, что необратимо меняет свойства объекта и делает диагностику инвазивной [53, 125].

В импульсной спектроскопии ключевую роль играет длительность зондирующих импульсов и временное разрешение детектирующей системы. Однако даже при идеальной аппаратуре существует фундаментальное ограничение, связанное с дисперсией траекторий фотонов (TPSF). Как показано в п. 1.2.3, измеряемая кривая затухания является сверткой истинной кинетики и аппаратной функции рассеяния $H(t)$. Разделение этих вкладов требует либо знания

$H(t)$ из независимых измерений, либо использования сложных методов инверсии, что ограничивает точность определения времён жизни, особенно когда они становятся сравнимы с характерным временем диффузионного «хвоста» [49,55].

Кроме того, длительность импульса накачки должна быть достаточно мала, чтобы разрешить быстрые процессы (например, релаксацию в пикосекундном диапазоне), но при этом достаточно велика, чтобы обеспечить приемлемое отношение сигнал/шум. Оптимальный выбор длительности всегда является компромиссом [5,119].

Совокупность перечисленных ограничений приводит к тому, что количественная интерпретация данных импульсной лазерной спектроскопии случайно-неоднородных сред возможна лишь в рамках модельных представлений, которые всегда упрощают реальность. Основными путями преодоления ограничений являются:

Использование методов временного стробирования для выделения «ранних» фотонов, несущих информацию о приповерхностных слоях с меньшими искажениями [58,83].

Применение многодетекторных схем и томографической реконструкции на основе точного решения уравнения переноса излучения (методы Монте-Карло, конечно-разностные схемы) [23, 59].

Учёт спекл-модуляции поля накачки в моделях флуоресцентного отклика, что позволяет более точно описывать нелинейные режимы и эффекты насыщения [106, 133].

Использование методов молекулярной диагностики с ап-конверсионными наночастицами, позволяющими сместить длину волны возбуждения в «окно прозрачности» тканей и уменьшить влияние рассеяния на стадии возбуждения [74,75].

Развитие гибридных методов, сочетающих оптическую и акустическую детекцию (оптоакустическая томография), где акустический сигнал не подвержен диффузионному размытию [28, 127].

Тем не менее, несмотря на все усилия, существуют фундаментальные ограничения, и их понимание необходимо для реалистичной оценки возможностей диагностических методик. В связи с этим целью диссертационной работы явилось установление фундаментальных особенностей формирования флуоресцентного отклика случайно-неоднородных сред при высоких интенсивностях лазерной накачки с учетом гранулированной структуры поля возбуждения и выявление факторов, ограничивающих спектроскопическое качество сигнала. Для реализации поставленной цели решались задачи, связанные с разработкой и верификацией кинетических и вероятностных моделей генерации и переноса флуоресцентного излучения, анализом предельных режимов населенности возбужденного состояния, а также созданием метода восстановления спектральных характеристик среды по экспериментальным данным. Решение поставленных задач позволит не только расширить фундаментальные представления о процессах генерации и переноса флуоресцентного излучения в случайно-неоднородных средах, но и разработать новые диагностические подходы в импульсной лазерной спектроскопии подобных объектов.

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ НАСЫЩАЕМОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕ-ЭМИССИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ ТРАНСПОРТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СЛУЧАЙНО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕД ПРИ ЛАЗЕРНОЙ НАКАЧКЕ

2.1. Физические основы переноса флуоресцентного излучения в рассеивающих средах

Исследование распространения световых волн в многократно рассеивающих средах имеет богатую историю, насчитывающую более полутора столетий. Как отмечалось в предыдущей главе, интерес к этой проблеме многократно возрастал в связи с развитием методов оптической диагностики, таких как диффузионно-волновая спектроскопия [120-122,124,135], которые нашли широкое применение в материаловедении и биомедицине. Фундаментальной основой для понимания этих процессов служат работы по распространению и рассеянию волн в случайно-неоднородных средах [62,136-137].

Особый интерес представляет собой частный случай переноса излучения — распространение флуоресцентного сигнала, возбуждаемого в среде внешним источником. Флуоресцентные методы, благодаря своей высокой чувствительности и специфичности, стали неотъемлемым инструментом современной биомедицинской диагностики. Помимо диагностических приложений, изучение переноса флуоресценции тесно связано с физикой стохастических (случайных) лазеров — явления, предсказанного В.С. Летоховым [2] и активно исследуемого в последние десятилетия [19,23,39]. Этот интерес обусловлен как перспективами создания новых типов источников излучения, так и фундаментальными аспектами нелинейного взаимодействия света с неупорядоченными структурами.

К настоящему времени теория безрезонаторной лазерной генерации в случайно-неоднородных средах достигла высокого уровня развития и подтверждена многочисленными экспериментами [29, 125, 124]. В ряде работ эффект стохастической лазерной генерации рассматривается в контексте достижения локализованных состояний светового поля в накачиваемой среде [25,62]. Однако, несмотря на значительные успехи, некоторые аспекты этого

явления изучены недостаточно. В частности, это касается статистики путей распространения парциальных составляющих флуоресцентного поля при переходе от спонтанного излучения к режиму генерации. Усиление спонтанного излучения (ASE — Amplified Spontaneous Emission), даже в подпороговом режиме, должно приводить к увеличению вклада фотонов, прошедших в среде пути, существенно превышающие её геометрические размеры [91,92]. Это, в свою очередь, проявляется в возрастании роли фотонных коллективов с большими временами нахождения в среде. Данный вывод подтверждается результатами безпорной низкокогерентной интерферометрии флуоресцирующих сред [125, 126], где было показано, что для спектральных интервалов вблизи максимума отклика наблюдается увеличение отношения средней длины пути парциальных составляющих к длине когерентности.

2.2. Экспериментальное исследование пространственно-временной динамики флуоресцентного отклика

Для экспериментального изучения описанных выше эффектов была разработана установка, схема которой представлена на (рис. 2.1). Методология эксперимента базируется на принципах импульсной лазерной спектроскопии, подробно изложенных в главе 1. В качестве исследуемых образцов использовались слои плотноупакованных наночастиц SiO_2 и TiO_2 , насыщенные водным раствором родамина 6Ж. Выбор материалов обусловлен их контрастными оптическими свойствами: транспортная длина в TiO_2 на два порядка меньше, чем в SiO_2 , что позволяет моделировать среды с различной степенью рассеяния.

Накачка осуществлялась излучением второй гармоники Nd:YAG-лазера (длина волны $\lambda = 532$ нм, длительность импульсов $\tau_i = 10$ нс). Энергия импульсов варьировалась в широком диапазоне (от 0.04 до 20 мДж) и контролировалась измерителем GentecMaestro. Лазерный пучок фокусировался линзой с фокусным расстоянием 150 мм, диаметр зоны накачки d_p составлял ≈ 1.14 мм.

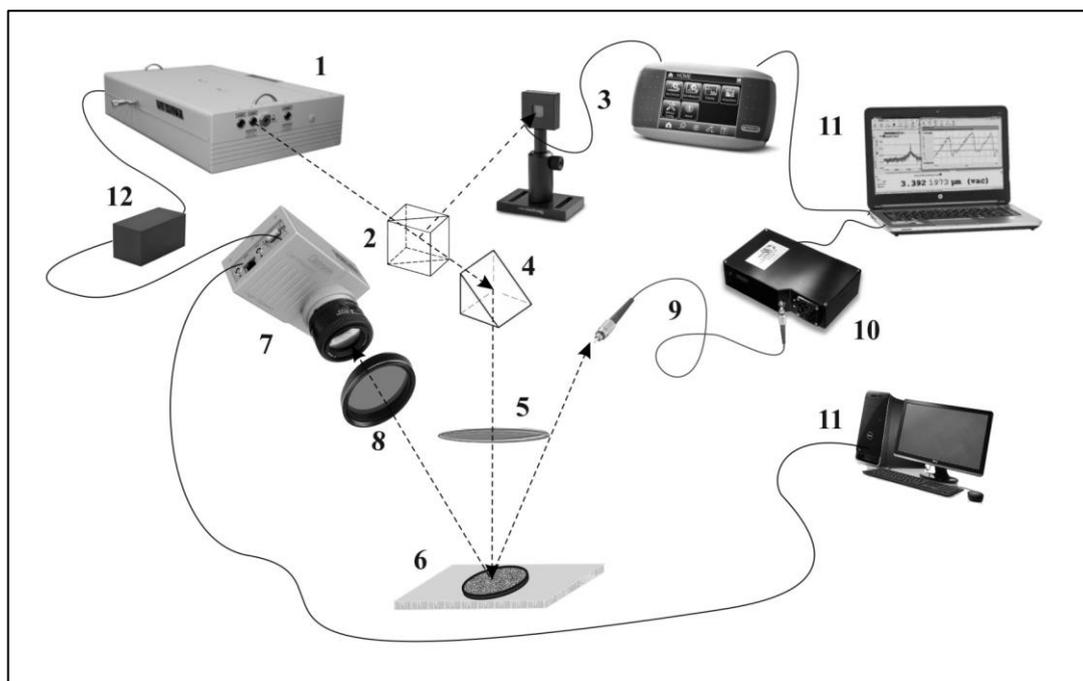


Рисунок 2.1-Схема экспериментальной установки. 1 – лазер; 2 – светоделитель; 3 – измеритель энергии лазерного излучения; 4 – поворотная призма; 5 – собирающая линза; 6 – контейнер с образцом; 7 – КМОП камера; 8 – фильтр, блокирующий излучение накачки; 9 – волоконно-оптический патчкорд; 10 – спектрометр; 11 – ПК; 12 – блок синхронизации КМОП камеры и лазера.

Ключевой задачей эксперимента являлось определение зависимости радиуса зоны флуоресцентного отклика r_f от интенсивности накачки $I_p \approx 4E/\pi d_p^2 \tau$. Изображения зон регистрировались КМОП-камерой (Optronis CamRecord CR3000x2) с использованием макрообъектива (рис. 2.2, а). Для подавления рассеянного излучения накачки применялся фильтр ОС-13. Пороговое значение интенсивности, соответствующее границе зоны, принималось равным утроенному уровню шума вне зоны отклика. Оценка размеров зон производилась следующим образом: пороговое значение интенсивности флуоресцентного отклика, соответствующее границе зоны, принималось равным утроенному значению яркостного сигнала, регистрируемого вдали от зоны отклика. Затем зона оконтуривалась с последующим подсчетом числа пикселей внутри контура. Радиус зоны отклика для заданной интенсивности накачки определялся как $r_f \sqrt{N_p S_p / \pi}$, где N_p - число пикселей в пределах оконтуренной области, S_p - площадь, перекрываемая одним пикселем.

На рис. 2.2, б приведены зависимости r_f от I_p для исследованных образцов. В экспериментах также регистрировались спектры флуоресценции образцов в зависимости от I_p с помощью спектрометра OceanOptics QE65000 с волоконно-оптическим патчкордом P200-2-UV-VIS. Входной торец патчкорда располагался на расстоянии от поверхности образца, равном $Z_f = 45$ мм и удовлетворяющем условию $Z_f \approx r_c/NA$ с целью обеспечения оптимальных условий регистрации флуоресцентного излучения (r_c - радиус контейнера с образцом, $NA \approx 0.22$ - числовая апертура патчкорда). Запись спектров флуоресценции производилась при импульсно-периодическом воздействии лазерного излучения на образцы с частотой 10 Гц. На рис. 2.3 представлены спектры флуоресценции образцов (рис. 2.3,а,б) в сравнении со спектрами раствора родамина 6Ж (рис.2.3с); раствор красителя в закрытой кювете толщиной 1 мм располагался на месте исследуемых образцов.

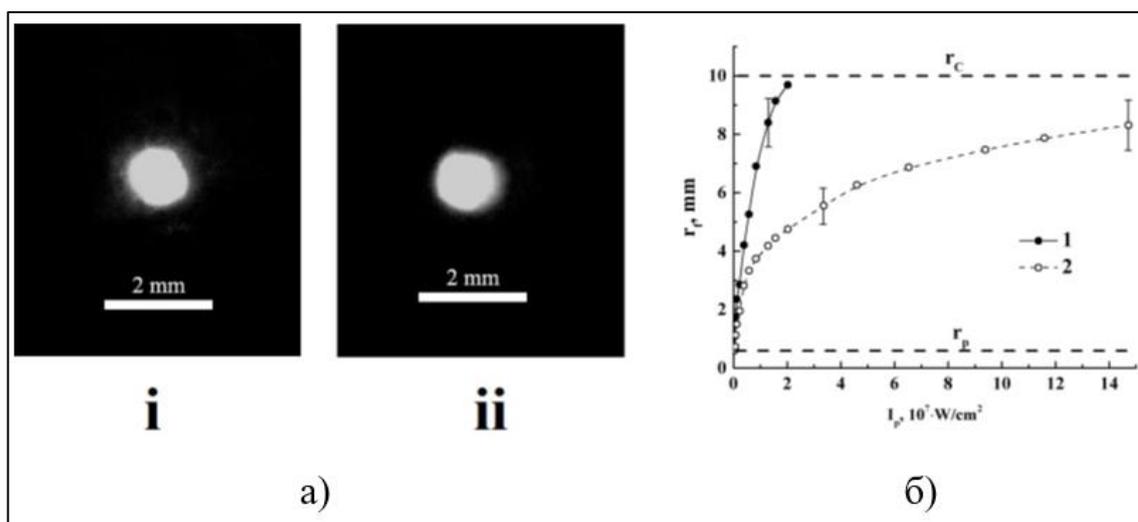


Рисунок 2.2 а) – примеры изображений зон флуоресцентного отклика при малых интенсивностях накачки; i – SiO_2 слой, ii – TiO_2 слой; интенсивность накачки в обоих случаях $4.9 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$. б) – зависимости радиуса зоны флуоресцентного отклика от интенсивности накачки; 1 – SiO_2 слой, 2 – TiO_2 слой; выборочно показанные доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9 и характеризуют разброс значений от образца к образцу по серии из 5 измерений. Горизонтальные пунктирные линии обозначают радиус зоны накачки r_p и внутренний радиус контейнера r_c .

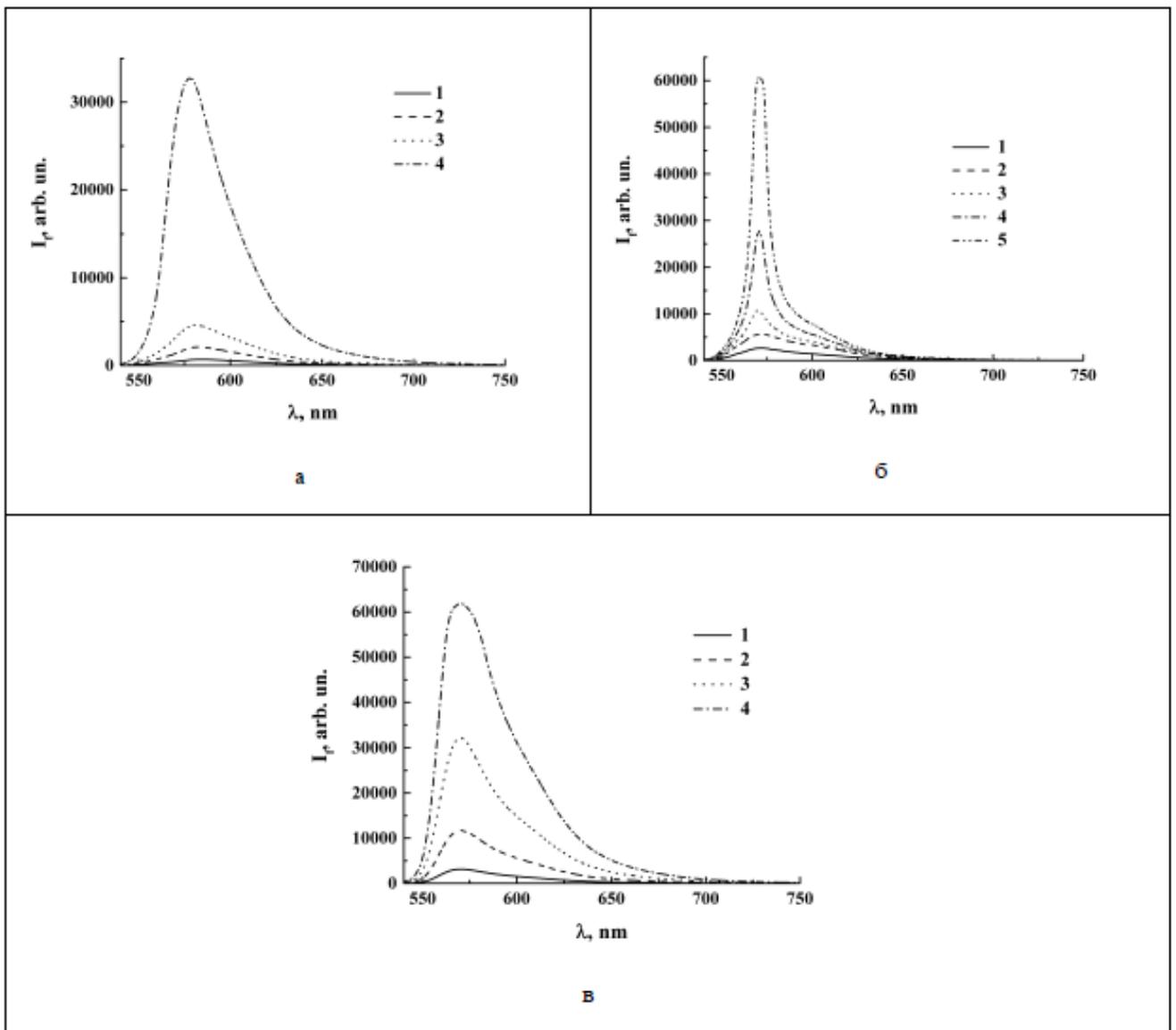


Рисунок 2.3 -Спектры флуоресценции исследуемых образцов при возбуждении на 532 нм; а – SiO₂ слой с раствором родамина 6Ж, 1 – $I_p = 5.88 \cdot 10^6$ Вт/см², 2 – $I_p = 1.37 \cdot 10^7$ Вт/см², 3 – $I_p = 2.65 \cdot 10^7$ Вт/см², 4 – $I_p = 1.96 \cdot 10^8$ Вт/см²; б – TiO₂ слой с раствором родамина 6Ж, 1 – $I_p = 2.94 \cdot 10^6$ Вт/см², 2 – $I_p = 5.88 \cdot 10^6$ Вт/см², 3 – $I_p = 1.37 \cdot 10^7$ Вт/см², 4 – $I_p = 2.65 \cdot 10^7$ Вт/см², 5 – $I_p = 3.92 \cdot 10^7$ Вт/см²; в – раствор родамина 6Ж, 1 – $I_p = 1.18 \cdot 10^6$ Вт/см², 2 – $I_p = 2.45 \cdot 10^6$ Вт/см², 3 – $I_p = 4.41 \cdot 10^6$ Вт/см², 4 – $I_p = 1.08 \cdot 10^7$ Вт/см².

Характерной особенностью является переход к режиму стохастической лазерной генерации для образцов на основе TiO₂ наночастиц, проявляющийся в уменьшении полуширины спектра флуоресценции $\Delta\lambda_{0.5}$ при возрастании I_p (рис.2.3). Порог генерации, определенный для TiO₂ образцов по положению точки перегиба зависимости $\Delta\lambda_{0.5} = f(I_p)$, составил $\approx 8.2 \cdot 10^6$ Вт/см² (кривая 1). Для образцов на основе SiO₂ частиц переход к режиму генерации отсутствует вплоть до

значения $I_p \approx 2.2 \cdot 10^8$ Вт/см², а эффект сужения спектра незначителен по сравнению с TiO₂ образцами.

Принципиальным является определение толщины L и оптических параметров (транспортной длины l^* распространения излучения, параметра анизотропии рассеяния g и эффективного показателя преломления n_{eff} , см., например, [1]) исследуемых образцов для длины волны накачки и в интервале длин волн флуоресцентного отклика. Образцы были приготовлены в металлических контейнерах в форме шайб высотой 1 мм и внутренним диаметром 20 мм, фиксируемых на стеклянных подложках толщиной 1 мм. Контейнеры заполнялись TiO₂ и SiO₂ порошками (продукт № 637254 от SigmaAldrich, полидисперсные наночастицы TiO₂ анатаза с размером $\overline{d_{TiO_2}}$ не более 25 нм и насыпной плотностью ≈ 0.05 г/см³ и продукт № 637238 от SigmaAldrich, полидисперсные наночастицы SiO₂ со средним размером $\overline{d_{SiO_2}} \approx 20$ нм и насыпной плотностью ≈ 0.011 г/см³), после чего слои частиц уплотнялись и насыщались водным раствором родамина 6Ж (объем раствора на контейнер составлял 100 мкл). Толщина слоев после усадки при насыщении раствором измерялась с помощью оптического когерентного томографа OSC1300SS (Thorlabs, США); для TiO₂ образцов среднее значение L составляло (770 ± 24) мкм, а для SiO₂ образцов - (820 ± 26) мкм; разброс L по поверхности слоев не превышал ± 4 %. Волюмометрические измерения показали, что объемная доля f частиц в слоях составляет ≈ 0.2 для TiO₂ образцов и ≈ 0.1 для SiO₂ образцов. По аналогичной методике были изготовлены насыщенные дистиллированной водой тестовые TiO₂ и SiO₂ образцы, для которых с использованием интегрирующей сферы Thorlabs IS236A, спектрометра OceanOptics QE65000 и широкополосного источника на основе галогеновой лампы были получены спектры диффузного пропускания в интервале от 500 нм до 800 нм.

Исходя из значений f и d , были проведены оценки g и n_{eff} на основе модели эффективной среды в приближении когерентного потенциала [127-128]. Установлено, что обе исследуемые системы характеризуются малыми значениями $g < 0.2$, т.е. характер рассеяния излучения близок к изотропному. Значения эффективного показателя преломления для насыщенных жидкостью TiO₂ и SiO₂

образцов составили соответственно ≈ 1.55 и ≈ 1.38 . По полученным спектрам диффузного пропускания с использованием метода инверсного Монте-Карло моделирования были оценены значения l^* для исследуемых образцов для длины волны накачки и длины волны максимума флуоресцентного отклика ($\lambda \approx 570$ нм): $l^*_{SiO_2,532} \approx 500$ мкм, $l^*_{SiO_2,570} \approx 550$ мкм, $l^*_{TiO_2,532} \approx 2.5$ мкм и $l^*_{TiO_2,570} \approx 4.0$ мкм. Столь существенные различия обусловлены большими значениями фактора эффективности рассеяния для TiO_2 наночастиц в сравнении с SiO_2 наночастицами. Для используемого раствора родамина 6Ж с молярной концентрацией $\approx 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л был измерен коэффициент поглощения на длине волны накачки (≈ 1.74 мм $^{-1}$).

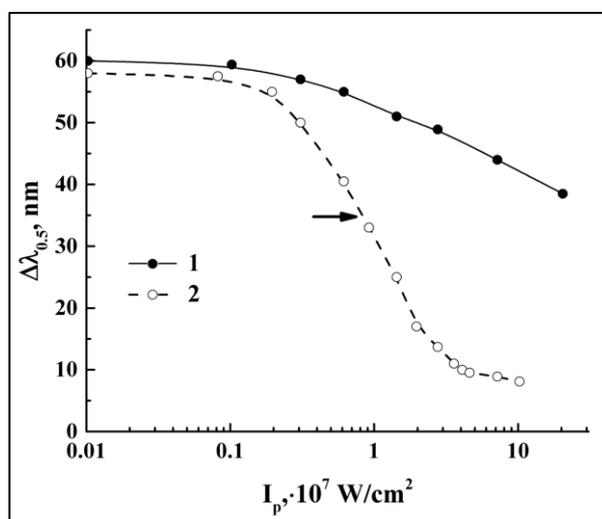


Рисунок 2.4- Зависимости полуширины спектров флуоресцентной эмиссии для SiO_2 (1) и TiO_2 (2) слоев от интенсивности накачки. Стрелкой отмечен порог лазерной генерации для TiO_2 слоев.

2.3. Моделирование переноса излучения с учётом усиления и многократного рассеяния

Для теоретического анализа особенностей переноса флуоресцентного излучения было проведено Монте-Карло (МК) моделирование. Как следует из обзора современных методов (глава 1, раздел 1.5), МК-моделирование является наиболее адекватным инструментом для решения задач переноса излучения в сложных средах [36,37]. Рассматривалась следующая модель: фотон накачки равновероятно входит в слой в пределах зоны накачки и распространяется в нём до

момента поглощения молекулой флуорофора. После этого испускается фотон флуоресценции, который испытывает случайные блуждания до выхода из слоя через верхнюю или нижнюю границу. Рассеяние полагалось изотропным ($g = 0$), а поглощение на длине волны флуоресценции — отсутствующим ($\mu_a = 0$). Данное допущение оправдано, так как вклад от отрицательного поглощения на начальном этапе не учитывается, а собственное поглощение матрицы и красителя в этой спектральной области пренебрежимо мало.

В ходе моделирования определяются число квантов флуоресцентного излучения $\Delta N_f / \Delta S_{ub}$, выходящих из слоя через единичную площадку верхней границы в зависимости от расстояния от центра зоны накачки при попадании в зону пакета N_p из 10^7 фотонов накачки, а также выборочная функция плотности вероятности $\rho(s)$ распределения покинувших слой флуоресцентных квантов по длинам путей в слое. Распределение точек входа в слой фотонов накачки из пакета по поверхности зоны полагается равномерным, а полное число индуцированных квантов флуоресцентного поля полагается пропорциональным числу фотонов накачки ($N_f \sim N_p$), что соответствует полученным экспериментальным данным о линейном флуоресцентном отклике исследуемых образцов в достаточно широком интервале интенсивностей накачки. Рисунок 2.5 иллюстрирует эффект увеличения размера зоны флуоресцентного отклика r_f на поверхности слоя при возрастании I_p в условиях постоянной чувствительности используемого детектора.

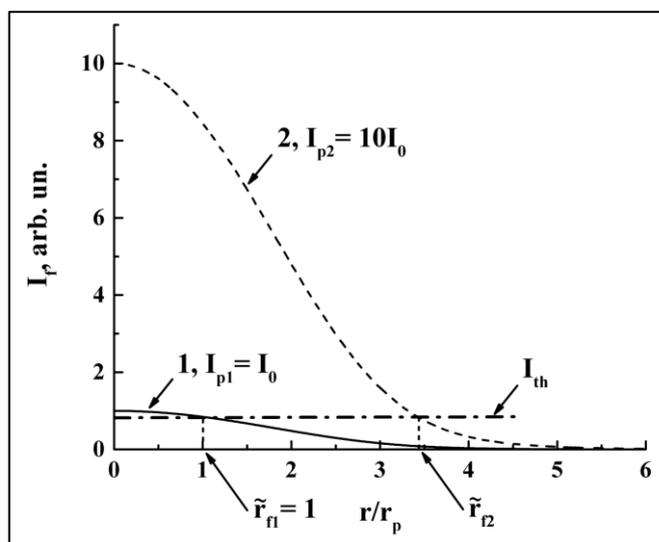


Рисунок 2.5-Методика восстановления нормированной модельной зависимости радиуса зоны флуоресцентного отклика от интенсивности накачки $\tilde{r}_f = f(\tilde{I}_p)$; 1 – радиальное распределение интенсивности флуоресцентного отклика по зоне для интенсивности накачки I_0 , при которой радиус зоны отклика равен радиусу зоны накачки; 2 – радиальное распределение интенсивности флуоресценции при интенсивности накачки, десятикратно превышающей I_0 ; I_{th} - пороговое значение интенсивности для определения радиуса зоны отклика.

Полученные модельные данные о влиянии I_p на r_f для непоглощающих слоев сопоставлялись с представленными на рис. 2.3, б экспериментальными результатами с целью анализа возможного проявления отрицательного поглощения в зависимости от I_p и l^* . Предположение о нулевом поглощении образцов $\mu_a = 0$ (без учета возможного отрицательного поглощения) оправдано, поскольку вблизи максимума спектрального отклика флуоресценции коэффициенты поглощения как SiO_2 и TiO_2 матриц, $\mu_{a,m}$, так и флуорофора, $\mu_{a,d}$ удовлетворяют условию $l^* \ll \mu_{a,m}^{-1}, \mu_{a,d}^{-1}$. При наличии отрицательного поглощения $-\mu_a$ флуоресценции в слоях вследствие усиления спонтанного или вынужденного излучения функция плотности вероятности $\rho(s)$, полученная при нулевом поглощении, должна быть перенормирована с учетом бугеровского множителя:

$$\tilde{\rho}(s) = \frac{\rho(s) \exp(\mu_a s)}{\int_0^\infty \rho(s) \exp(\mu_a s) ds} \quad (2.1)$$

В ходе моделирования учитывались возможные переотражения флуоресцентных фотонов от границ вглубь слоев вследствие различных значений показателей преломления слоя и свободного пространства над слоем. При моделировании распределений элементарных источников флуоресцентных фотонов, индуцированных излучением накачки, были приняты модельные параметры, установленные на основе экспериментальных данных (см. выше). На рис. 2,6 приведены промежуточные результаты МК моделирования: радиальные распределения элементарных источников флуоресцентных квантов в безразмерных координатах $(z/L, r/L)$, для SiO_2 и TiO_2 образцов (z - глубина погружения в слой, r - расстояние от осевой линии пучка накачки) и нормированные функции

импульсного отклика $\Psi(r/L) = \{\Delta N_f(r/L)/\Delta S_{ub}\}/\{\Delta N_f(0)/\Delta S_{ub}\}$ для поверхностных распределений интенсивности флуоресценции при возбуждении пакетом фотонов накачки, вводимых в точке с координатами $(z=0, r=0)$. Модельные радиальные распределения интенсивности флуоресцентного отклика, используемые для восстановления зависимостей $r_f=f(I_p)$ (рис. 2.7), могут быть получены путем численного интегрирования функций $\Psi(r/L)$ по зоне накачки, или непосредственно в ходе МК моделирования, как в нашем случае. В SiO_2 слоях пространственные распределения источников флуоресценции существенно более делокализованы по сравнению с TiO_2 слоями вследствие значительно большей l^* (рис. 2.6, а). Средняя плотность энергии накачки в зоне воздействия лазерного излучения в первом случае более чем на порядок меньше соответствующего значения для TiO_2 слоев. Делокализация источника флуоресцентного излучения в SiO_2 слоях приводит к дополнительному уширению функции импульсного отклика $\Psi(r/L)$ (рис. 2.6, б) и к существенно большему размытию пространственных распределений $I_f(r)$ (рис. 2.6, а).

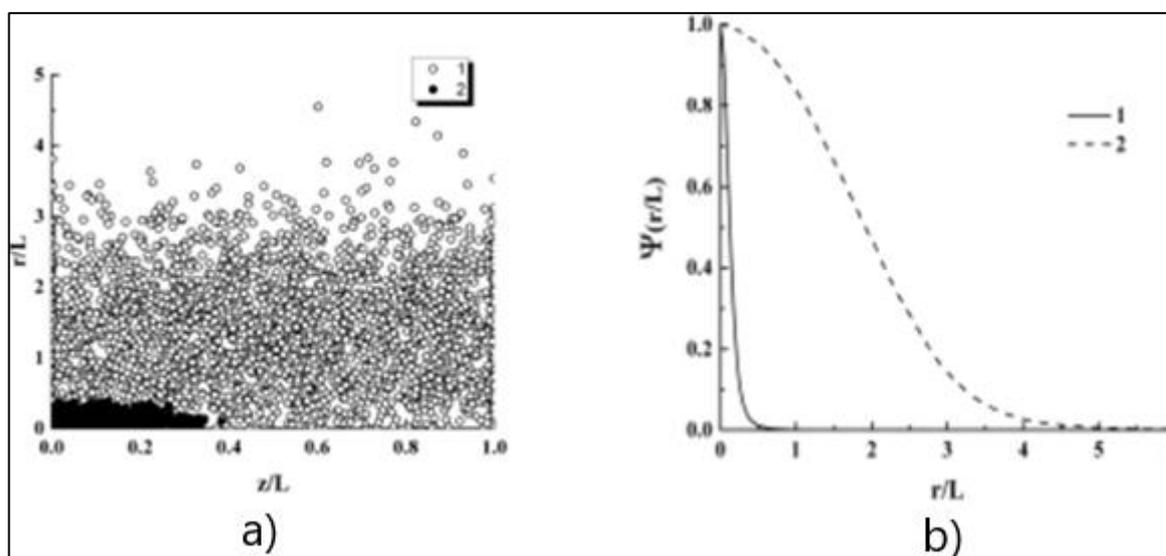


Рисунок 2.6 -а – модельные распределения элементарных источников флуоресцентного излучения в SiO_2 (1) и TiO_2 (2) слоях; б – модельные функции импульсного отклика (1 - TiO_2 слой, 2 - SiO_2 слой). $\Psi(r/L) = \{\Delta N_f(r/L)/\Delta S_{ub}\}/\{\Delta N_f(0)/\Delta S_{ub}\}$ для поверхностных распределений интенсивности флуоресценции.

На рисунке 2.7 нормированные модельные зависимости $\tilde{r}_f = f(\tilde{I}_p)$ при нулевом поглощении $\mu_a=0$ сопоставлены с нормированными экспериментальными

значениями радиуса зоны отклика в зависимости от I_p (рис. 2.6,б). Нормировка производилась следующим образом $\tilde{r}_f = r_f / r_p, \tilde{I}_p = I_p / I_{p,r_f} = r_p$, где $I_{p,r_f} = r_p$ значение интенсивности накачки, при котором радиус флуоресцентной зоны равен радиусу зоны накачки.

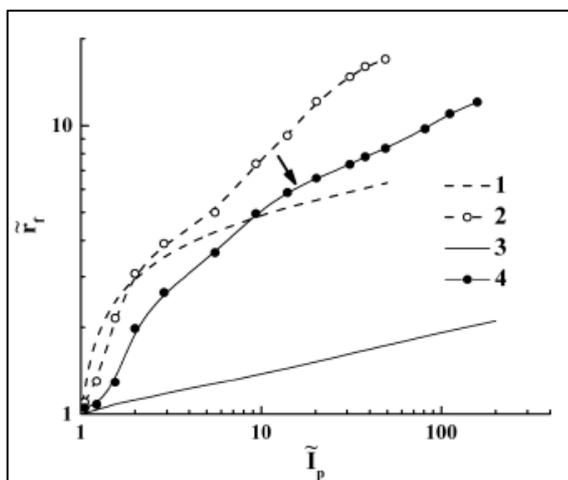


Рисунок 2.7 -Зависимости нормированных значений радиуса зоны флуоресцентного отклика от нормированной интенсивности накачки для SiO₂ (1, 2) и TiO₂ (3, 4) слоев; 1, 3 – модельные зависимости; 2, 4 – экспериментальные зависимости. Для зависимости (4) стрелкой отмечен порог стохастической лазерной генерации в исследуемых TiO₂ слоях.

Сопоставление модельных и экспериментальных данных о влиянии I_p на r_f позволяет сделать вывод о существенном влиянии отрицательного поглощения (усиления) флуоресцентного излучения в исследуемых слоях даже при интенсивностях накачки ниже порога стохастической лазерной генерации. Это проявляется в больших скоростях увеличения \tilde{r}_f при возрастании \tilde{I}_p для исследуемых образцов по сравнению с модельными системами, в особенности для TiO₂ слоев. Усиление спонтанного и вынужденного (вблизи и выше порога генерации) флуоресцентного излучения должно приводить к возрастанию вклада парциальных составляющих светового поля со значениями S , существенно превышающими толщину слоев и диффузно распространяющихся в них на расстояния, многократно превышающие размер зоны накачки.

По полученным спектрам флуоресценции $I(\lambda)$ для исследуемых образцов и раствора родамина 6Ж (рис.2.8) может быть определено эффективное сечение эмиссии флуоресценции [129-130]:

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{1}{\tau_{lt}} \cdot \frac{I(\lambda)\lambda^5}{8\pi c n_r^2 \int I(\lambda)\lambda d\lambda} \quad (2.2)$$

Где τ_{lt} - время жизни возбужденного флуоресцентного состояния, n_r - показатель преломления среды, c - скорость света. В соответствии с [131], для родамина 6Ж в отсутствие нелинейных и концентрационных эффектов значение τ_{lt} может быть принято равным $\approx 4 \cdot 10^{-9}$ с, а показатель преломления водного раствора красителя при умеренных концентрациях может быть принят равным ≈ 1.34 [132]. На (рис. 2.8) представлены рассчитанные с использованием (2.2) спектры эффективного сечения эмиссии $\sigma_e(\lambda)$ для водных растворов родамина 6Ж в широком диапазоне энергий накачки для двух значений концентрации красителя – исходной, используемой при изготовлении образцов, и 65 % от исходной. Отметим близкие друг к другу формы и максимальные значения для полученных кривых, несмотря на существенные различия в энергиях накачки и концентрациях красителя. Можно предположить, что отрицательный коэффициент поглощения обратно пропорционален $\sigma_e(\lambda)$ и концентрации n_d молекул красителя: $\mu_a(\sigma_e(\lambda)) = -\sigma_e(\lambda)n_d$. При распространении излучения в случайно-неоднородной среде усиление спонтанного излучения приводит к существенному увеличению вкладов парциальных составляющих флуоресцентного поля с путями распространения в регистрируемый сигнал. Этот эффект проявляется, в частности, в обсужденном ранее [125,126] подавлении стохастической интерференционной составляющей флуоресцентного отклика для длин волн вблизи его максимального значения при беспорядной низкокогерентной интерферометрии флуоресцирующих случайно-неоднородных слоев. В частности, при $\sigma_{e,max} \approx 0.04$ нм² (рис. 2,8) и $n_d \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ нм⁻³ (что соответствует молярной доле красителя $2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, как в [126]) характерная длина усиления эмиссии $(\sigma_{e,max}n_d)^{-1} \approx 170$ мкм даже при малых интенсивностях непрерывной накачки (порядка нескольких Вт/см²), что сопоставимо с характерными длинами распространения парциальных составляющих светового поля в рассеивающих слоях с толщинами порядка нескольких сотен микрометров.

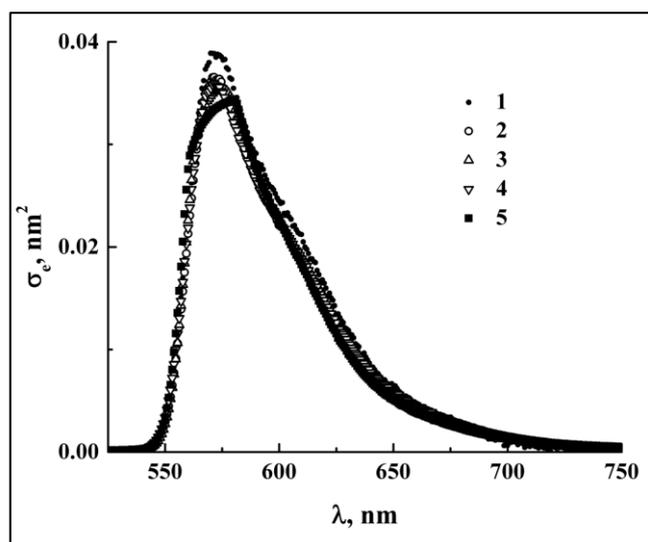


Рисунок 2.8-Спектры эффективного сечения эмиссии флуоресценции растворов родамина бЖ с различными концентрациями $C_{Р6Ж}$ при различных интенсивностях накачки. 1- $C_{Р6Ж}$ 100 %; $I_p=7.84 \cdot 10^5$ Вт/см²; 2 - $C_{Р6Ж}$ =100 %; $I_p=2.45 \cdot 10^6$ Вт/см²; 3 - $C_{Р6Ж}$ =100 %; $I_p =1.08 \cdot 10^7$ Вт/см²; 4 - $C_{Р6Ж}$ =65 %; $I_p =2.45 \cdot 10^6$ Вт/см²; 5 - $C_{Р6Ж}$ =65 %; $I_p =3.14 \cdot 10^7$ Вт/см².

Нахождение флуорофора в структурно-неупорядоченных матрицах из плотноупакованных наночастиц приводит к изменениям спектров эффективного сечения эмиссии по сравнению со случаем накачки вне матрицы, равно как и к зависимости $\sigma_{e,m}(\lambda)$ от энергии накачки (рис. 2.8). Поскольку время жизни τ_{lt} в подобных пространственно-ограниченных системах существенно зависит от интенсивности накачки и структурных свойств матрицы, а в наших экспериментах измерения кинетики затухания флуоресценции не производились, при анализе данных рассматривались только значения спектрального фактора $\Omega(\lambda) = I(\lambda)\lambda^5 / \int I(\lambda)\lambda d\lambda$, входящего в (2.2). Зависимости $\Omega(\lambda)$ для SiO₂ и TiO₂ слоев при различных I_p приведены на (рис. 2.9). Отметим несколько меньшие значения для TiO₂ образцов для $I_p < 6 \cdot 10^6$ Вт/см² по сравнению с SiO₂ образцами и растворами родамина вне матриц (рис. 2.9). В то же время, время жизни возбужденных флуоресцентных состояний в пространственно-ограниченных системах с малыми значениями характерного рассеивающего объема $\sim l^3$ существенно меньше аналогичного параметра во флуорофоре вне матрицы [125].

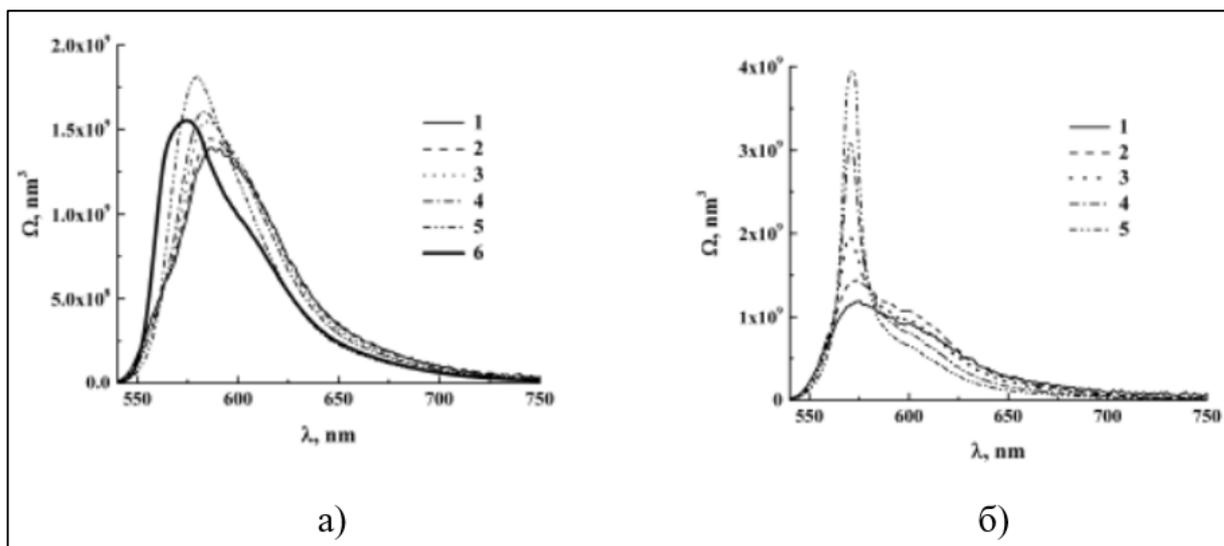


Рисунок 2.9 -Спектральные распределения в зависимости от интенсивности накачки: а – для SiO₂ слоев, 1 – $I_p = 2.94 \cdot 10^6$ Вт/см², 2 – $I_p = 5.88 \cdot 10^6$ Вт/см², 3 – $I_p = 1.37 \cdot 10^7$ Вт/см², 4 – $I_p = 2.65 \cdot 10^7$ Вт/см², 5 – $I_p = 1.96 \cdot 10^8$ Вт/см², 6 – спектральное распределение $\Omega(\lambda)$ для используемого раствора родамина 6Ж при $I_p = 1.08 \cdot 10^7$ Вт/см² (для сравнения); б – для TiO₂ слоев, 1 – $I_p = 9.8 \cdot 10^5$ Вт/см², 2 – $I_p = 5.88 \cdot 10^6$ Вт/см², 3 – $I_p = 1.37 \cdot 10^7$ Вт/см², 4 – $I_p = 2.65 \cdot 10^7$ Вт/см², 5 – $I_p = 3.92 \cdot 10^7$ Вт/см².

Представляет интерес сопоставление полученного результата по возбуждению стохастической лазерной генерации в TiO₂ слоях с условием достижения критического размера накачиваемой случайно-неоднородной среды [65,77]. При накачке случайно-неоднородного слоя с усилением его критическая толщина определяется как $L_{cr} = \pi \sqrt{l^* l_g / 3}$, где l_g – длина распространения парциальной составляющей, соответствующая возрастанию интенсивности составляющей в e раз. Примем $l_g \approx \{\sigma_e(\lambda) n_d\}^{-1}$; в соответствии с рис. 2,9, б, для максимальной эффективности эмиссии флуоресценции в TiO₂ слоях вблизи порога генерации $\Omega_{max} \approx 1.4 \cdot 10^9$ нм³. Принимая, как и ранее, время жизни возбужденных состояний молекул красителя ниже и вблизи порога генерации $\approx 4 \cdot 10^{-9}$ с, получим 830 мкм для используемой концентрации молекул красителя ($6.0 \cdot 10^{-5}$ нм⁻³). Данное значение может быть сопоставлено с $l_g = 3L_{cr}^2 / \pi^2 l^*$. При этом следует учитывать, что в TiO₂ слоях возбуждение флуоресценции происходит не по всей толщине слоя, а в тонкой приповерхностной области (рис. 2.6) с толщиной, существенно меньшей d_p . На врезке (рис. 2.10) приведено полученное путем МК моделирования нормированное распределение плотности элементарных источников

флуоресценции по глубине накачиваемого TiO_2 слоя. Принимая $\Delta z_f \approx L_{cr} \approx 148L \approx 114$ мкм и $l_{570}^* \approx 4$ мкм, получим $l_g \approx 990$ мкм, что с учетом сделанных допущений достаточно близко к приведенной выше оценке из значений Ω_{max} и n_d . Для SiO_2 слоев в соответствии с приближенными оценками значение критической толщины при малых интенсивностях накачки составляет $(1.5 \div 2)$ мм; экстраполируя зависимость $\Delta \lambda_{0.5} = f(I_p)$, мы можем предположить, что порог генерации для данной системы достигается при $I_p > (4 \div 5) \cdot 10^8$ Вт/см². При этом значение l_g для SiO_2 слоев должно уменьшаться до ≈ 350 мкм, однако при столь высоких плотностях накачки начинается разрушение образцов.

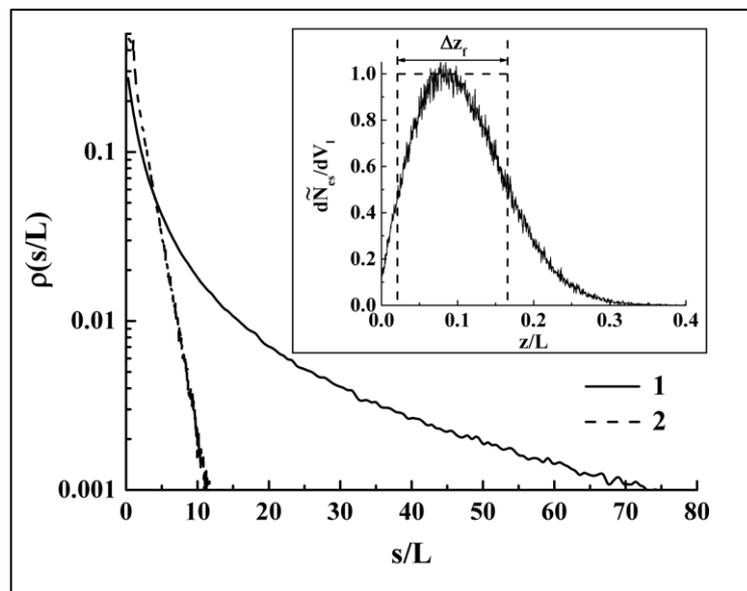


Рисунок 2.10-Модельные функции плотности вероятности путей распространения парциальных составляющих в SiO_2 и TiO_2 слоях при нулевом поглощении (1 – TiO_2 слой, 2 – SiO_2 слой). На врезке – нормированное модельное распределение плотности элементарных источников флуоресцентного излучения $d\tilde{N}_{es}/dV_1$ по глубине TiO_2 слоя (dV_1 - элементарный объем в слое);

$$\text{эффективная толщина активной зоны } \Delta z_f = \int_0^1 (d\tilde{N}_{es}/dV_1) d(z/L) \approx 0.148L.$$

Отметим, что оценки $l_g \approx -\mu_a^{-1}$, получаемые для исследуемых образцов на основе максимальных значений спектрального фактора при низких уровнях накачки ($I_p < (1 \div 5) \cdot 10^5$ Вт/см²), соответствующих усилению спонтанного излучения, составляют $\approx 600 \div 800$ мкм для SiO_2 слоев и $\approx 900 \div 1200$ мкм для TiO_2 слоев. Увеличение в случае TiO_2 образцов приводит к резкому возрастанию в узкой спектральной полосе (565 нм 577 нм), связанному с возрастающим вкладом

индуцированного флуоресцентного излучения. Следует также учитывать эффект значительного убывания τ_{lt} при увеличении интенсивности накачки в подобных системах [133], который может быть characterized изменениями фактора Парселла [27] при возрастании I_p . Этот параметр, характеризующий кинетику затухания флуоресценции для элементарного источника, находящегося в локальном объеме, играющем роль оптического резонатора, вводится как

$$F_p = \frac{3\lambda_c}{\Delta\lambda_c} \cdot \frac{\left(\frac{\lambda_c}{n}\right)^3}{4\pi^2V} \quad (2.3)$$

где λ_c - резонансная длина волны, $\Delta\lambda_c$ - ширина спектра излучения, n - показатель преломления среды, V - эффективный объем эмитируемой моды [27]. Не вдаваясь в детали нахождения, отметим, что, в соответствии с [133], нахождение молекул флуорофора (родамина 6Ж) в пространственно-ограниченной сильно рассеивающей системе (волноводе с нерегулярной структурой) приводит к значительному увеличению фактора Парселла, и, соответственно к уменьшению в 2–6 раз среднего времени жизни возбужденных состояний по сравнению с флуорофором в свободном объеме. В нашем случае с ростом I_p выше порога генерации в TiO_2 слоях отношение увеличивается в 7–8 раз (рис. 2,9); с учетом возрастания Ω_{max} по сравнению с подпороговым значением, можно предположить заметное уменьшение l_g при высоких интенсивностях накачки. Отметим, что подобный эффект в существенно менее выраженной форме наблюдается и для SiO_2 слоев при интенсивностях накачки выше $(3\div 4) \cdot 10^6$ Вт/см² (при $\tilde{I}_p > 6\div 7$, рис. 2,9). На (рис. 2,10) приведены модельные функции плотности вероятности нормированных длин путей парциальных составляющих флуоресцентного излучения $\rho(s/L)$ для SiO_2 и TiO_2 слоев при отсутствии усиления ($\mu_a = 0, l_g = \infty$). Очевидно, что для TiO_2 слоев вклад парциальных составляющих с $s \gg L$ во флуоресцентный отклик будет существенно возрастать даже при незначительном убывании l_g . Подобное поведение может быть интерпретировано как проявление квази-волноводного эффекта [134] в накачиваемых флуоресцирующих слоях (менее выраженного в случае SiO_2 слоев). Диффузные составляющие флуоресцентного излучения, прежде чем покинуть слой, распространяются вдоль него на значительные расстояния

вследствие множественных диффузных переотражений от границ вглубь слоя и отрицательного поглощения в слое. Однако увеличение r_f будет в то же время приводить и к снижению средней плотности энергии флуоресцентного излучения в слое, тем самым уменьшая крутизну зависимости $\tilde{r}_f = f(\tilde{I}_p)$. Совместное влияние этих факторов приводит к близкой к степенной эмпирической зависимости $\tilde{r}_f \sim \tilde{I}_p^a$ для TiO_2 слоев выше порога генерации (рис. 7) с относительно малым показателем: $a \approx 0.3$.

Отметим, что расхождения полученных на основе экспериментальных данных и модельных зависимостей $\tilde{r}_f = f(\tilde{I}_p)$ (рис. 2,7) хорошо согласуются с наблюдаемыми в эксперименте особенностями поведения спектральных характеристик флуоресцентного отклика ($\Delta\lambda_{0.5}$, рис. 2,8, и Ω_{max} , рис. 2,9) при увеличении. Для TiO_2 слоев модельные и полученные из экспериментальных данных значения \tilde{r}_f сопоставимы только в узком интервале значений \tilde{I}_p вблизи 1. По мере увеличения интенсивности накачки расхождение между ними быстро увеличивается, что коррелирует с убыванием $\Delta\lambda_{0.5}$ и возрастанием Ω_{max} и свидетельствует об уменьшении l_g . В случае же SiO_2 слоев существенное расхождение между модельными и экспериментальными значениями \tilde{r}_f начинается при $I_p > 6 \div 7$; при этом также имеет место увеличение скорости спада $\Delta\lambda_{0.5}$ и незначительное увеличение Ω_{max} . Таким образом, убывание с ростом интенсивности накачки в данном случае не столь значительно, как для TiO_2 слоев.

2.4 Краткие выводы по главе

В результате проведённых экспериментальных и теоретических исследований установлено, что в режиме перехода от спонтанной флуоресценции к стохастической лазерной генерации ключевую роль играет усиление излучения, которое качественно изменяет статистику путей распространения фотонов. Показано, что даже при интенсивностях накачки ниже порога генерации усиление спонтанного излучения приводит к увеличению вклада диффузных составляющих флуоресцентного поля, распространяющихся вдоль слоя на расстояния, значительно превышающие как толщину слоя, так и размер области накачки.

Данный эффект, который можно интерпретировать как квазиволноводный [134], наиболее ярко проявляется в средах с малыми транспортными длинами (TiO_2), где многократное рассеяние эффективно удерживает излучение в активном объёме.

Критическим условием для наблюдения этого эффекта является сопоставимость характерной длины распространения излучения в отсутствие усиления (транспортной длины) и длины усиления, определяемой концентрацией флуорофора и эффективным сечением эмиссии. Продемонстрировано, что эффективное сечение эмиссии, в свою очередь, зависит не только от спектральных характеристик и времени жизни флуорофора, но и от транспортных параметров самой рассеивающей матрицы. Сравнение с ранее опубликованными данными [125,126] подтверждает, что увеличение концентрации флуорофора также может привести к выполнению критерия сопоставимости масштабов даже в средах со слабым рассеянием. Полученные результаты не только углубляют фундаментальные представления о переносе излучения в неупорядоченных средах с усилением, но и открывают новые перспективы для разработки методов лазерной диагностики сложных композитных и биологических объектов.

ГЛАВА 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЭФФЕКТА ДИНАМИЧЕСКОЙ СПЕКЛ-МОДУЛЯЦИИ НАКАЧИВАЮЩЕГО ЛАЗЕРНОГО ПОЛЯ НА РАЗВИТИЕ СУПЕРЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПЕРЕХОД К СТОХАСТИЧЕСКОЙ ЛАЗЕРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ В СЛУЧАЙНО-НЕОДНОРОДНЫХ ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИХ СРЕДАХ

3.1. Флуоресцентный отклик в случайно-неоднородных средах: экспериментальные закономерности и ключевые параметры

Как было показано в главе 2, переход к режиму усиления флуоресценции и стохастической лазерной генерации сопровождается качественным изменением статистики путей распространения фотонов и существенным увеличением эффективного радиуса зоны флуоресцентного отклика. При теоретическом описании этих процессов в рамках диффузионного приближения, как правило, не учитывается интерференционная структура поля накачки. Однако в случае, когда длина когерентности лазерного излучения превышает характерный размер области накачки, в объёме среды формируется выраженная спекл-модуляция светового поля [50,113]. Это приводит к пространственной локализации областей с максимальной интенсивностью («горячих точек»), которые выступают в роли стохастических низкодобротных микрорезонаторов.

Характерной особенностью флуоресцентного излучения случайно-неоднородных сред при высоких интенсивностях лазерной накачки в полосе поглощения флуорофоров являются достаточно низкие значения так называемого спектрального качества эмиссии Q_E , определяемого как отношение среднего значения длины волны в спектре излучения к его полуширине $Q_E = \bar{\lambda}_E / \Delta\lambda_E$, где средняя длина волны λ_E определяется как $\bar{\lambda}_E = \int_0^\infty \lambda S(\lambda) d\lambda / \int_0^\infty S(\lambda) d\lambda$ ($S(\lambda)$ – спектральная плотность флуоресценции).

Для флуоресцирующих систем на основе концентрированных суспензий сильно рассеивающих микро- и наночастиц в растворах лазерных красителей с высоким квантовым выходом (например, родамина 6Ж) характерны относительно невысокие значения спектрального качества эмиссии Q_E . Даже при интенсивностях

импульсной накачки порядка 10^7Вт/см^2 величина Q_E не превышает 100–150. В то же время при низких уровнях возбуждения, когда доминирует спонтанная компонента, Q_E составляет лишь около 10–20. Отмеченные особенности присущи именно случайно-неоднородным средам, которые в силу структурного беспорядка не обладают выраженными резонансными свойствами в спектральной области эмиссии. Для сравнения, в фотонно-кристаллических структурах, насыщенных красителями, спектральное качество флуоресценции может достигать значительно больших величин, определяемых резонансными характеристиками матрицы.

Основываясь на типичных значениях Q_E и известных скоростях релаксации возбужденных состояний молекул красителя при высоких интенсивностях накачки, в работе [138] был сделан вывод о том, что характерный пространственный масштаб областей флуоресцентного излучения в случайно-неоднородных средах оказывается существенно меньше длины волны накачки. Этот масштаб сопоставим со средним размером спеклов, формирующихся в результате многократного рассеяния лазерного излучения в среде.

Пороговое сужение спектра флуоресценции в многократно рассеивающих средах с ростом интенсивности накачки правильнее интерпретировать как специфическое проявление суперлюминесценции, нежели как безрезонаторную лазерную генерацию в классическом понимании. Важно подчеркнуть, что в большинстве теоретических работ, посвященных данному явлению, перенос как накачки, так и флуоресцентного излучения описывается в рамках диффузионного приближения теории переноса [139, 140]. Такой подход, однако, полностью игнорирует интерференционные эффекты при суперпозиции многократно рассеянных парциальных составляющих поля накачки. Между тем, приближенные оценки показывают, что длина когерентности излучения накачки, как правило, значительно превышает характерный размер области возбуждения, что неизбежно приводит к выраженной спекл-модуляции поля в накачиваемом объеме.

В работе [138] было рассмотрено ограничивающее влияние спекл-модуляции на соотношение, индуцированной и спонтанной компонент флуоресцентного отклика. Авторами предложена феноменологическая модель, учитывающая

стохастическую локализацию «горячих» областей накачки в объеме среды, обусловленную формированием объемных спекл-структур. Такие области предлагается рассматривать как низкодобротные оптические резонаторы (локальные стохастические эмиттеры). В рамках модели усредненное за время лазерного импульса отношение индуцированной компоненты к спонтанной определяется как характеристиками флуоресцирующей компоненты (сечениями поглощения, спонтанной и индуцированной эмиссии, концентрацией молекул), так и параметрами самого эмиттера. Ключевым феноменологическим параметром модели выступает усредненное по ансамблю спеклов-микрорезонаторов сечение радиационных потерь $\langle\sigma_{rad}\rangle$, которое характеризует плотность потока энергии флуоресценции из области эмиссии в окружающее пространство. Наряду с интенсивностью накачки, величина $\langle\sigma_{rad}\rangle$ определяет эффективность преобразования лазерного излучения в индуцированную составляющую флуоресцентного отклика.

В рамках работы [138] на основании сопоставления экспериментальных данных по флуоресцентному отклику насыщенных родамином 6Ж слоёв плотноупакованных наночастиц анатаза с результатами численного моделирования было установлено, что увеличение интенсивности лазерной накачки сопровождается монотонным убыванием эффективного сечения радиационных потерь $\langle\sigma_{rad}\rangle$. Данный параметр, наряду с интенсивностью возбуждения, играет определяющую роль в формировании предельной населённости возбуждённого состояния активных центров и, как следствие, в степени спектрального сужения флуоресцентного отклика. Из этого следует, что адекватное описание перехода к режиму усиления невозможно без учёта не только кинетики населённостей в изолированном локальном эмиттере, но и процессов радиационного обмена между эмиттерами в их ансамбле. Рассмотрению указанных вопросов и посвящена настоящая глава.

3.2. Флуоресцентный отклик при лазерной накачке флуоресцирующих случайно-неоднородных сред: экспериментальные и модельные данные

В [138] представлены результаты экспериментальных исследований флуоресцентного отклика насыщенных родамином 6Ж слоев плотноупакованных наночастиц TiO_2 (анатаза) при импульсно-периодической лазерной накачке на длине волны 532 нм с длительностью 10 нс в интервале интенсивностей накачки от $5 \cdot 10^5$ до $5 \cdot 10^7$ Вт/см². Также предложена кинетическая модель для описания флуоресцентного отклика низкодобротного микрорезонатора (локального эмиттера), ассоциируемого с отдельным спеклом в накачиваемой лазерным излучением случайно-неоднородной среде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{df}{dt} = \frac{\sigma_a}{h\nu_f} I_p(t) \{1 - f\} - \frac{\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda \langle I_f(t) \rangle_\lambda \cdot f + \frac{\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda \langle I_f(t) \rangle_\lambda \{1 - f\} - \delta f;}{\langle h\nu_f \rangle_\lambda} \\ \frac{d\langle I_f(t) \rangle_\lambda}{dt} = \left\{ \frac{\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda \langle I_f(t) \rangle_\lambda \cdot f + \delta f - \frac{\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda \langle I_f(t) \rangle_\lambda \{1 - f\} -}{\langle h\nu_f \rangle_\lambda} \right. \\ \left. - \frac{\sigma_{rad}(d_{em}, \langle \langle I_f(t) \rangle_\lambda \rangle_{PL})}{\langle h\nu_f \rangle_\lambda} \langle I_f(t) \rangle_\lambda \right\} n_0 \langle h\nu_f \rangle_\lambda \cdot v. \end{array} \right. \quad (3.1)$$

В модели f – нормированное значение текущей населенности возбужденного состояния молекул флуорофора в объеме эмиттера $f = n(t)/n_0$, n_0 – концентрация молекул флуорофора, σ_a – сечение поглощения молекул флуорофора на длине волны накачки, $I_p(t)$ – текущая интенсивность накачки, нормированная $h\nu_f$ – энергия кванта накачки, $\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda$ – усредненное по спектральному интервалу флуоресцентного отклика сечение индуцированного излучения молекулы флуорофора, $\langle h\nu_f \rangle_\lambda$ – усредненное значение энергии кванта флуоресценции, $\langle I_f(t) \rangle_\lambda$ – усредненное по спектральному интервалу текущее значение интенсивности флуоресцентного отклика, $\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda$ – усредненное значение сечения самопоглощения флуоресценции, δ – скорость спонтанной релаксации возбужденных состояний, $\sigma_{rad}(d_{em}, \langle \langle I_f(t) \rangle_\lambda \rangle_{PL})$ – сечение радиационных потерь для данного локального эмиттера, v – скорость света в среде, d_{em} – характерный размер локального эмиттера. Угловые скобки $\langle \dots \rangle_{PL}$ соответствуют усреднению интенсивности флуоресценции по накачиваемому объему в слое. Таким образом, введенное выше значение $\langle \sigma_{rad} \rangle$ соответствует усредненной по ансамблю

локальных эмиттеров с различными значениями d_{em} величине $\sigma_{rad}(d_{em}, \langle\langle I_f(t) \rangle\rangle_\lambda)_{PL}$. Данная процедура подробно описана в [106].

Можно также показать, что предельное (максимальное) сечение радиационных потерь для локального эмиттера флуоресцентного излучения определяется выражением: $\sigma_{rad}^{max} \approx 3/2n_0d_{em}$.

С использованием модели (1) рассчитывалось усредненное за время действия импульса накачки и по ансамблю локальных эмиттеров отношение индуцированной составляющей флуоресцентного оклика системы к спонтанной составляющей $\langle\overline{\Psi(t)}\rangle = \overline{\{\langle\sigma_{st}\rangle_\lambda / \langle hv_f \rangle_\lambda \} \langle I_f(t) \rangle_\lambda / \delta}$, которое затем сопоставлялось с полученными экспериментальными данными [27].

Приведенные в работе [106] эмпирические данные и результаты моделирования могут быть использованы для восстановления зависимостей усредненного по ансамблю локальных эмиттеров сечения радиационных потерь для исследованных систем «наночастицы анатаза – родамин 6Ж». Данные зависимости приведены на (рис. 3.1). Обращают на себя внимание особенности в поведении обеих зависимостей в интервале интенсивностей накачки от $\approx 4 \cdot 10^6$ до $\approx 8 \cdot 10^6$ Вт/см², ассоциируемые с переходом к режиму стохастической лазерной генерации (random lasing) в накачиваемых системах [106].

3.3. Перенос излучения в стохастическом ансамбле локализованных эмиттеров флуоресценции и сечение радиационных потерь

Как отмечено выше, предельное значение сечения радиационных потерь для изолированного локального эмиттера флуоресцентного излучения в накачиваемой флуоресцирующей случайно-неоднородной среде определяется выражением: $\sigma_{rad}^{max} \approx 3/n_0d_{em}$. Приведенное значение является оценкой сверху для сечения радиационных потерь, поскольку в рассматриваемом стохастическом ансамбле локальных эмиттеров радиационный отток квантов флуоресцентного излучения в единицу времени из данного эмиттера частично компенсируется притоком квантов из других локальных областей эмиссии (рис. 3.1). Таким образом, усредненное по ансамблю локальных эмиттеров флуоресценции сечение радиационных потерь

может быть представлено как $\langle \sigma_{rad}(I_p) \rangle = \langle \sigma_{rad}^{max}(I_p) \{1 - K(I_p)\} \rangle$, где безразмерный параметр $K(I_p)$ учитывает обратный поток флуоресцентного излучения в эмиттеры из окружающего пространства.

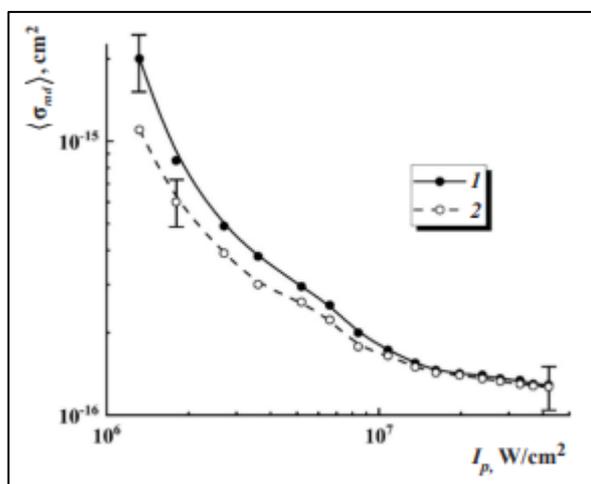


Рисунок 3.1. Зависимости эффективного сечения радиационных потерь локальных эмиттеров флуоресцентного излучения от интенсивности накачки для насыщенных родамином бЖ слоев плотноупакованных наночастиц анатаза.

Зависимости получены в результате анализа экспериментальных данных и результатов моделирования, представленных в [138]. Накачка осуществлялась на длине волны 532 нм с длительностью импульса 10 нс. Исследуемые образцы: 1 – слои наночастиц со средним диаметром 25 нм (№ 637254, Sigma Aldrich Inc.) и объемной долей частиц ≈ 0.22 ; 2 – слои наночастиц с выраженной полидисперсностью (№ 10122392, Fisher Scientific Ltd.) и объемной долей частиц ≈ 0.28 . Концентрация родами- на бЖ в водном растворе в обоих случаях составляла $3.4 \cdot 10^{-3}$ М. Выборочно показанные доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9.

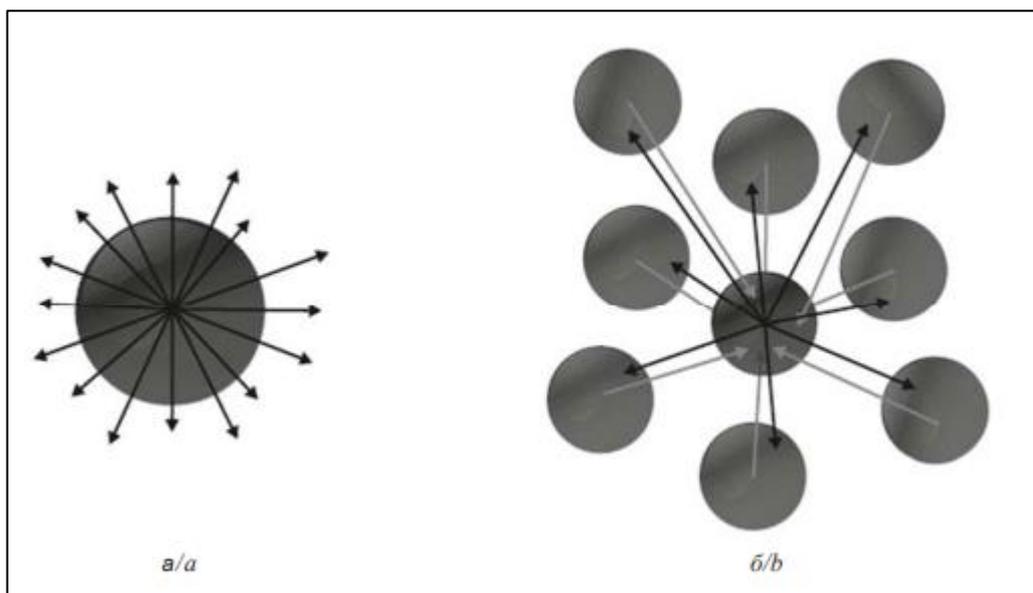


Рисунок 3.2. Модели локальных эмиттеров флуоресцентного излучения в накачиваемой случайно-неоднородной среде; а – изолированный эмиттер, характеризуемый предельным значением сечения радиационных потерь; б – ансамбль эмиттеров с локальным переносом флуоресцентного излучения между ними.

Для оценки параметра $K(I_p)$ вычислим усредненный по ансамблю эмиттеров средний поток флуоресцентных квантов из ансамбля локальных эмиттеров в произвольно выбранный локальный эмиттер сферической формы с диаметром d_{em} (рис. 3.2, б).

При вычислении используем следующие допущения:

1) распределение локальных эмиттеров по объему накачиваемой среды является однородным и изотропным и характеризуется значением плотности ρ , определяемым числом лазерных спеклов в единице объема среды; соответственно, плотность эмиттеров может быть выражена как $\rho \approx (\Xi \langle d_{sp} \rangle)^{-3}$, где d_{sp} – характерный размер лазерных спеклов в объеме среды, Ξ – фактор, определяемый структурными характеристиками спекл-модулированного поля лазерной накачки в среде;

2) вероятность попадания кванта флуоресцентного излучения извне в рассматриваемый локальный эмиттер определяется как расстоянием от него до точки эмиссии кванта, излучаемого другим локальным эмиттером, так и вероятностью рассеяния кванта на трассе между двумя локальными эмиттерами; соответственно, на малых пространственных масштабах доминирует

баллистический характер распространения квантов флуоресценции, а с увеличением длины распространения существенное влияние оказывают рассеивающие свойства среды;

3) эмиссия флуоресцентных квантов в локальных эмиттерах имеет изотропный характер (все направления распространения квантов после актов излучения равновероятны);

4) анализ соответствует установившемуся стационарному режиму флуоресцентного излучения при постоянном значении интенсивности накачки; данное допущение является оправданным, если длительность перехода ансамбля локальных эмиттеров в стационарное состояние существенно меньше длительности импульса накачки.

С учетом сделанных допущений для параметра $K(I_p)$ может быть получено следующее выражение:

$$K(I_p) \approx 4\pi\rho \int_{\Lambda}^{\infty} \varphi\{r, \langle d_{em}(I_p) \rangle\} \exp\left(-\frac{r}{l}\right) r^2 dr \quad (3.2)$$

$0 \leq \varphi\{r, \langle d_{em}(I_p) \rangle\} < 1$ – функция, определяющая вероятность «баллистического» попадания кванта флуоресценции, излученного на расстоянии r от начала координат, в рассматриваемый локальный эмиттер (без учета затухания направленного потока излучения за счет многократного рассеяния). Нижний предел интегрирования Λ в (3.2) определяется структурными характеристиками спекл-поля в среде и превышает характерный размер локального эмиттера $\langle d_{em} \rangle$.

Влияние рассеяния на убывание вероятности притока квантов в рассматриваемый локальный эмиттер из других эмиттеров описывается экспоненциальным множителем $\exp\left(-\frac{r}{l}\right)$, где l – длина рассеяния [15] флуоресцентного излучения в накачиваемой среде. Таким образом, функцию $\varphi\{r, \langle d_{em}(I_p) \rangle\}$ можно интерпретировать как «геометрический» фактор в убывании вероятности попадания квантов флуоресценции извне в данный локальный эмиттер, а функцию $\exp\left(-\frac{r}{l}\right)$ – как «диффузионный» фактор. Отметим, что в рамках рассматриваемой модели не учитывается приток многократно рассеянных

составляющих флуоресцентного излучения с длинами распространения от акта эмиссии до попадания в объем эмиттера, многократно превышающими l . Данное предположение обусловлено малой вероятностью подобных событий.

Можно показать, что для двух локальных эмиттеров сферической формы с диаметрами, равными $\langle d_{em}(I_p) \rangle$, и расстоянием между центрами, равным r , вероятность попадания кванта флуоресцентного излучения из одного эмиттера в другой может быть приближенно представлена как

$$\varphi\{\zeta\} \approx \frac{3}{4} \int_{-1}^1 dy \int_0^{\sqrt{1-y^2}} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{(\zeta-y)^2+x^2-1}{(\zeta-y)^2+x^2}} \right\} x dx, \quad \zeta > 2 \quad (3.3)$$

Где $\zeta = r/\langle d_{em}(I_p) \rangle$. На (рис. 3.3) в логарифмических координатах представлен график модельной функции $\varphi\{\zeta\}$; анализ полученных результатов позволяет с приемлемой точностью предположить в качестве аппроксимирующей зависимости обратную квадратичную функцию.

$$\varphi \frac{r}{\langle d_{em}(I_p) \rangle} \approx 0.268 \left(\frac{r}{\langle d_{em}(I_p) \rangle} \right)^{-2} \quad (3.4)$$

Анализ структурных характеристик различных изображений спекл-структур, формируемых при многократном рассеянии, позволил установить приближенное эмпирическое значение среднего расстояния между спеклами в среде как $\approx 2.3\langle d_{sp} \rangle$. Соответственно, минимальное значение аргумента ζ в выражении (3.3) принято равным ≈ 2.3 .

Таким образом, для $K(I_p)$ может быть получено следующее приближенное выражение:

$$K(I_p) \approx \frac{1.07\pi\langle d_{em}(I_p) \rangle^2 l}{\Xi^3 \langle d_{sp} \rangle^3} \exp\left(-\frac{1.15\langle d_{em}(I_p) \rangle}{l}\right) \quad (3.5)$$

и, соответственно, усредненное по ансамблю локальных эмиттеров флуоресценции сечение радиационных потерь может быть представлено как:

$$\langle \sigma_{rad}(I_p) \rangle \approx \frac{3}{2n_0 \langle d_{em}(I_p) \rangle} \cdot \left\{ 1 - \frac{1.07\pi\langle d_{em}(I_p) \rangle^2 l}{\Xi^3 \langle d_{sp} \rangle^3} \exp\left(-\frac{1.15\langle d_{em}(I_p) \rangle}{l}\right) \right\} \quad (3.6)$$

Необходимым условием сходимости решений для представленной выше кинетической модели (3.1) (в частности, стационарности флуоресцентного отклика локальных эмиттеров при больших длительностях накачки) является:

$$1 - \frac{1.07\pi\langle d_{em}(I_p)\rangle^2 l}{\Xi^3\langle d_{sp}\rangle^3} \exp\left(-\frac{1.15\langle d_{em}(I_p)\rangle}{l}\right) > 0 \quad (3.7)$$

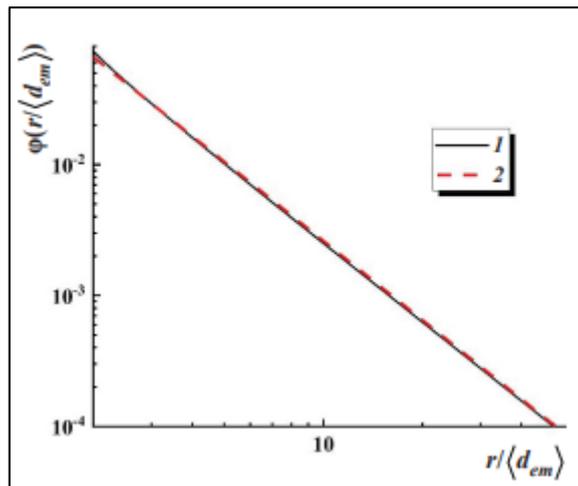


Рисунок 3.3. Модельная функция, характеризующая вероятность попадания кванта флуоресцентного излучения в локальный эмиттер из другого эмиттера (1), и аппроксимирующая степенная зависимость (2)

Полученные из экспериментальных данных зависимости эффективного сечения радиационных потерь $\langle\sigma_{rad}(I_p)\rangle$ для исследованных композитов «наночастицы TiO₂– родамин 6Ж» (рис. 3.1) демонстрируют характерные особенности, которые находят непротиворечивое объяснение в рамках предложенной феноменологической модели. Особый интерес представляет анализ влияния интенсивности накачки и параметров среды на поведение величин $1 - K(I_p)$ и $\langle d_{em}(I_p)\rangle$.

С целью определения транспортных параметров исследуемых образцов были проведены измерения спектров диффузного пропускания в диапазоне 500–750 нм. В предположении о близком к изотропному характере рассеяния и пренебрежимо малом поглощении в области флуоресценции для длины волны 570 нм (соответствующей максимуму спектра излучения) были оценены значения длины рассеяния l . Для образца №1 получено значение $l_1 \approx (2.46 \pm 0.2)$ мкм, для образца №2 — $l_2 \approx (0.90 \pm 0.08)$ мкм.

Ожидаемый характерный размер спеклов $\langle d_{sp}\rangle$ в поле лазерной накачки для исследованных многократно рассеивающих сред должен быть существенно меньше длины волны возбуждения [15, 113]. Данный факт обусловлен значительной угловой шириной распределения волновых векторов парциальных

составляющих рассеянного поля в произвольной точке среды. Согласно оценкам, предложенным в работе [113], характерный масштаб флуктуаций поля $L \sim \lambda/\pi D$ (где D — безразмерный параметр, определяемый шириной углового спектра вектора плотности потока энергии). Для дальнейшего анализа в качестве оценочного значения принято $\langle d_{sp} \rangle \approx \frac{\lambda_p}{\pi} \approx 170 \text{ нм}$.

Используя полученные значения l и $\langle d_{sp} \rangle$ совместно с модельным соотношением (3.6) и экспериментальными зависимостями $\langle \sigma_{rad}(I_p) \rangle$ (рис. 3.1), были восстановлены зависимости $\langle d_{em}(I_p) \rangle$ и $1 - K(I_p)$ для различных интенсивностей накачки (рис. 3.4).

Как следует из полученных результатов, характерный размер локальных эмиттеров $\langle d_{em} \rangle$ в рамках рассмотренной модели практически не зависит от интенсивности накачки, однако демонстрирует чувствительность к длине рассеяния среды: для образцов с меньшей l размер эмиттеров оказывается ближе к оценке $\langle d_{sp} \rangle$. Значения параметра $1 - K(I_p)$, характеризующего вклад чисто радиационных потерь, близки к нулю и монотонно убывают с ростом интенсивности накачки, проявляя тенденцию к насыщению. Такое поведение указывает на установление квазиравновесного режима радиационного обмена между локальными эмиттерами в стационарных условиях эмиссии.

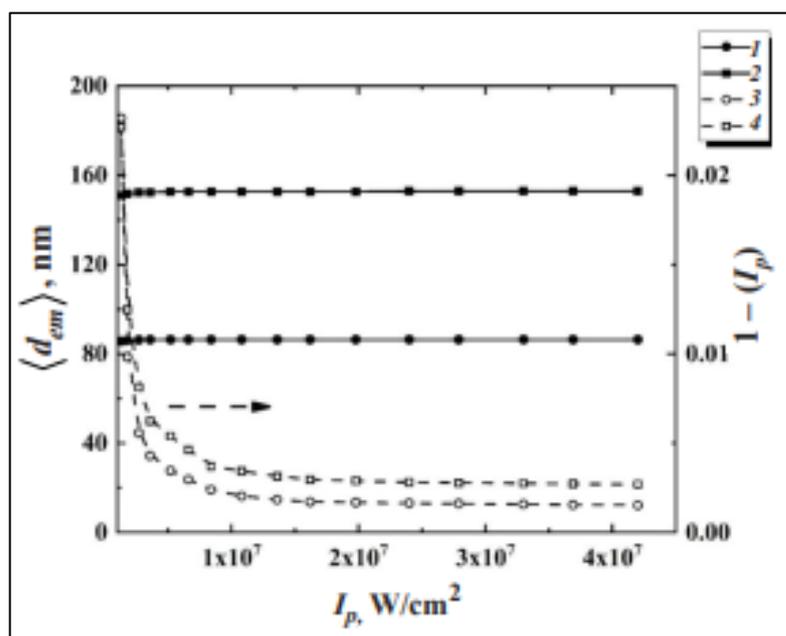


Рисунок 3.4. Зависимости $\langle d_{em}(I_p) \rangle$ (1, 2) и $1 - K(I_p)$ (3, 4) от интенсивности накачки для насыщенных родамином бЖ слоев плотноупакованных наночастиц анатаза: 1, 3 – слои наночастиц № 637254, Sigma Aldrich Inc.; 2, 4 – слои наночастиц № 10122392, Fisher Scientific Ltd.

Существенное влияние длины рассеяния на значения $\langle d_{em}(I_p) \rangle$ и $1 - K(I_p)$ при одинаковых значениях интенсивности накачки может быть интерпретировано как проявление своего рода «экранирующего» эффекта, когда малые значения l существенно ограничивают число соседних локальных эмиттеров, участвующих в обмене квантами флуоресцентного излучения с данным эмиттером. Отметим, что с уменьшением длины рассеяния l восстановленные значения характерного размера локальных эмиттеров стремятся к $\langle d_{sp} \rangle$ (см. набор данных 2 на рис. 3.4), в то время как с увеличением длины рассеяния значения $\langle d_{em}(I_p) \rangle$ и $1 - K(I_p)$ уменьшаются. Следует также отметить, что изменения предполагаемого характерного размера спеклов поля накачки в большую или меньшую сторону не приводят к качественным изменениям в поведении зависимостей $\langle d_{em}(I_p) \rangle$ и $1 - K(I_p)$ от интенсивности накачки, иллюстрируемом рис. 3.4. Масштабы по осям ординат при этом изменяются, но общие тенденции (практическое отсутствие зависимости $\langle d_{em} \rangle$ от интенсивности накачки и достаточно сильное влияние длины рассеяния на этот параметр, близкие значения $\langle d_{sp} \rangle$ и $\langle d_{em} \rangle$ при малых значениях транспортной длины, быстрый спад $1 - K(I_p)$ с последующим выходом на асимптотические значения с ростом интенсивности накачки) сохраняются. Малые значения параметра $1 - K(I_p)$ даже в случае малых значений интенсивности накачки и малых длин рассеяния указывают на то, что локальный перенос излучения из окружения в данный локальный эмиттер является ключевым фактором, контролирующим его флуоресцентный отклик.

Отметим, что в рамках рассмотренной феноменологической модели при выводе выражения (3.6) для среднего сечения радиационных потерь не учитывалось влияние обратного рассеяния квантов флуоресцентного излучения, испускаемых локальным эмиттером, назад в эмиттер.

Возникает вопрос о правомерности подобного допущения; вклад обратного потока излучения должен приводить к уменьшению первого единичного слагаемого в правой части выражения (3.6). Соответственно, это должно приводить к убыванию $\langle \sigma_{rad}(I_p) \rangle$ в дополнение к потоку излучения из других эмиттеров. Выражение (3.6) с учетом вклада обратного рассеяния квантов флуоресцентного излучения в эмиттер должно быть преобразовано к следующему виду:

$$\langle \sigma_{rad}(I_p) \rangle \approx \frac{3}{2n_0 \langle d_{em}(I_p) \rangle} \cdot \left\{ [1 - P_{bs}] - \frac{1.07\pi \langle d_{em}(I_p) \rangle^2 l}{\Xi^3 \langle d_{sp} \rangle^3} \exp - \left(\frac{1.15 \langle d_{em}(I_p) \rangle}{l} \right) \right\} \quad (3.8)$$

где P_{bs} – вероятность рассеяния квантов флуоресценции, испускаемых эмиттером, обратно в эмиттер. Для P_{bs} с использованием подхода, аналогичного рассмотренному выше, может быть получено следующее выражение:

$$P_{bs} \approx \frac{\int_{0.5}^{\eta_{cutoff}} \frac{1}{16\eta^2} \left(1 - \frac{1}{4\eta^2}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\langle d_{em}(I_p) \rangle}{l} \eta\right)\right\} d\eta}{\int_{0.5}^{\eta_{cutoff}} \left\{1 - \exp\left(-\frac{\langle d_{em}(I_p) \rangle}{l} \eta\right)\right\} d\eta} \quad (3.9)$$

где η – безразмерный параметр, равный отношению расстояния от центра эмиттера до места рассеяния кванта к $\langle d_{em}(I_p) \rangle$; безразмерное расстояние отсечки $\eta_{cutoff} \gg 1$ введено, чтобы исключить вычисление несобственных интегралов в выражении (3.9), поскольку, строго говоря, верхние пределы в интегралах должны быть равны ∞ .

В формуле (3.9) член $1 - \exp\left(-\frac{\langle d_{em}(I_p) \rangle}{l} \eta\right)$ определяет вероятность рассеяния излученного из объема эмиттера кванта в точке, определяемой безразмерным параметром η , а член $\left(\frac{1}{16\eta^2}\right) \left(1 - \frac{1}{4\eta^2}\right)$ характеризует вероятность обратного рассеяния кванта в излучающий объем.

На (рис. 3.5) приведена зависимость P_{bs} от отношения $\langle d_{em}(I_p) \rangle / l$; область ожидаемых значений этого параметра для исследуемых систем выделена серым цветом. Таким образом, для рассматриваемых систем влиянием обратного рассеяния излучения в излучающий объем можно пренебречь. Это обусловлено малыми значениями отношения $\langle d_{em}(I_p) \rangle / l$ и близким к изотропному характеру рассеяния для исследуемых плотноупакованных слоев наночастиц.

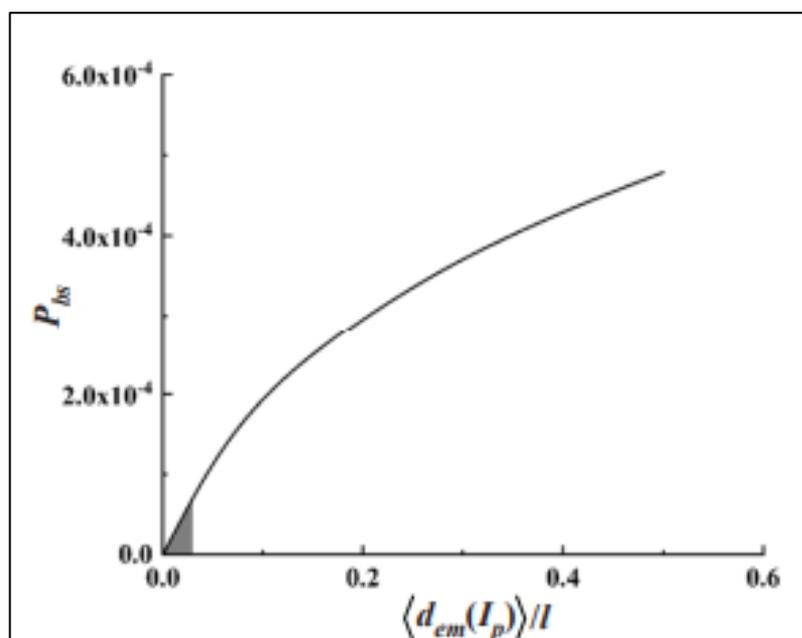


Рисунок 3.5. Вероятность обратного рассеяния кванта флуоресцентного излучения в локальный эмиттер в зависимости от отношения $\langle d_{em}(I_p) \rangle / l$ (результаты моделирования).

Необходимо также обратить внимание на вопрос о поляризационной чувствительности флуоресцентного отклика в исследованных системах. В случае лазерной накачки пространственно-однородных флуоресцирующих сред в ряде экспериментов наблюдается зависимость характеристик излучения от состояния поляризации возбуждающего пучка. Однако для рассматриваемых в данной работе случайно-неоднородных сред подобные эффекты должны существенно подавляться. Данное подавление обусловлено многократным характером рассеяния как самого излучения накачки при его распространении в объёме образца, так и генерируемого флуоресцентного излучения. Как следствие, происходит эффективная деполяризация светового поля. Ожидается, что характерная длина деполяризации рассеянного излучения [141] в исследуемых образцах оказывается сопоставимой с длиной рассеяния как для длины волны накачки, так и для спектрального диапазона флуоресценции. Исходя из этого, можно заключить, что флуоресцентный отклик данных сред является практически полностью деполяризованным и не обнаруживает чувствительности к исходной поляризации лазерного пучка. Указанная особенность последовательно фиксировалась в ходе выполнения экспериментальных исследований при лазерной накачке рассматриваемых систем.

3.4 Краткие выводы по главе

Опираясь на фундаментальные положения о переносе излучения (глава 1) и экспериментальные данные о роли усиления спонтанного излучения (глава 2), в главе 3 предложена феноменологическая модель флуоресцентного отклика случайно-неоднородных сред в условиях высокоинтенсивной лазерной накачки.

Ключевая идея модели заключается в учете радиационного обмена между локальными стохастическими эмиттерами, возникновение которых обусловлено спекл-модуляцией накачивающего поля — эффектом, игнорируемым в стандартных диффузионных теориях, но существенным при анализе предельных режимов возбуждения.

В рамках модели установлено, что усредненное по ансамблю эмиттеров сечение радиационных потерь $\langle \sigma_{rad} \rangle$ монотонно убывает с ростом интенсивности накачки, демонстрируя тенденцию к насыщению. Данное поведение интерпретируется как следствие усиления радиационного обмена между эмиттерами, который приводит к частичной компенсации потерь и, в конечном счете, к ограничению степени инверсии населенности. Этот результат согласуется с экспериментальными зависимостями, полученными в главе 2 для слоев на основе наночастиц TiO_2 .

Важным результатом модели является учет влияния транспортных параметров среды (длины рассеяния l) на интенсивность радиационного обмена. Восстановленный из экспериментальных данных характерный размер локальных эмиттеров $\langle d_{em} \rangle$ оказался практически не зависящим от интенсивности накачки, но существенно различающимся для сред с разной длиной рассеяния. Это коррелирует с выводами главы 2 о роли транспортной длины в формировании пространственных характеристик флуоресцентного отклика.

Таким образом, радиационный обмен между локальными эмиттерами, возникающими вследствие спекл-модуляции накачивающего излучения, является одним из ключевых факторов, контролирующих флуоресцентный отклик системы при возрастании интенсивности накачки. Разработанная модель не только углубляет теоретические представления о механизмах формирования

флуоресценции, но и создает физическую основу для более корректной интерпретации данных лазерного зондирования сложно-организованных объектов.

ГЛАВА 4. УСИЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В СЛУЧАЙНЫХ СРЕДАХ С ЛАЗЕРНОЙ НАКАЧКОЙ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОГРАНИЧЕНИЯ

4.1 Насыщение спектральных характеристик флуоресценции: от сужения спектра к фундаментальным ограничениям

Исследование особенностей возбуждения флуоресценции в случайно-неоднородных средах под действием лазерного излучения на протяжении последних трёх десятилетий остаётся одним из наиболее динамично развивающихся направлений современной оптики. Как подробно рассмотрено в Главе 1, интерес к этой тематике стимулирован как фундаментальными аспектами физики неупорядоченных систем [25,62], так и перспективой создания принципиально нового типа лазерных источников — так называемых случайных лазеров [1,120]. Концепция генерации в структурно-неупорядоченных активных средах, впервые предложенная В.С. Летоховым [108], стимулировала появление огромного количества работ, посвящённых теоретическому и экспериментальному изучению данного феномена [19,29,39,102].

Несмотря на многообразие исследованных систем — от суспензий наночастиц до пористых материалов и биотканей [9-11] — все они демонстрируют общий недостаток: по своим спектральным характеристикам излучение случайных лазеров значительно уступает традиционным резонаторным системам. Ключевыми параметрами, количественно описывающими это отставание, являются спектральное качество излучения $\Psi_{sp} = \bar{\lambda}/\Delta\lambda$ или β -фактор. Как было показано в разделе 1.3, β -фактор, определяющий долю спонтанного излучения, попадающую в моду генерации [4], для случайных лазеров лежит в диапазоне 0.1–0.3, что на несколько порядков выше, чем в газовых или полупроводниковых лазерах. Помимо низкой временной когерентности, излучение таких систем характеризуется крайне низкой пространственной когерентностью. Указанные факторы, являющиеся прямым следствием стохастической природы обратной связи, существенно ограничивают широкое внедрение случайных лазеров в различные

технологические области, но, как отмечено во введении, открывают новые возможности для диагностики [5,7].

Следует особо отметить, что использование наноструктурированных дисперсных материалов в качестве сильно рассеивающих матриц обладает рядом преимуществ по сравнению с более крупнозернистыми средами. В первую очередь это связано с низкими значениями фактора анизотропии рассеяния g и, как следствие, малыми значениями транспортной длины свободного пробега l^* [7] как для излучения накачки, так и для распространяющегося флуоресцентного излучения. Такие условия, как было продемонстрировано в Главе 2 на примере слоёв TiO_2 , способствуют достижению высоких плотностей энергии накачки в объёме среды и эффективному проявлению нелинейных эффектов, включая усиление спонтанного излучения (ASE) и переход к режиму случайной генерации.

Универсальной закономерностью для всех типов случайных лазеров является резкое сужение спектра флуоресценции при достижении некоторой пороговой интенсивности накачки $I_{p,th}$, что интерпретируется как переход от режима спонтанного излучения к режиму с преобладанием вынужденных переходов. В Главе 2 на примере TiO_2 -слоёв с родамином 6Ж было показано, что этот переход сопровождается не только сужением спектра (Рис. 2.4), но и качественным изменением статистики путей фотонов. Моделирование Монте-Карло (раздел 2.3) и анализ экспериментальных данных по уширению зоны флуоресценции (Рис. 2.7) выявили, что даже в подпороговом режиме усиление приводит к увеличению вклада "длинных" диффузионных траекторий. Это проявляется в так называемом квазиволноводном эффекте, когда фотоны распространяются вдоль слоя на расстояния, значительно превышающие его толщину и размер пятна накачки.

Однако другой, не менее важной и общей чертой, наблюдаемой в многочисленных экспериментах [19,28,39,114], является практическая неизменность спектральных характеристик излучения (ширины и формы спектральной линии) при дальнейшем увеличении интенсивности накачки в широком диапазоне, значительно превышающем пороговое значение $I_{p,th}$. Данная особенность, также зафиксированная в наших экспериментах для TiO_2 -слоёв (Рис.

2.4 и 3.3), позволяет рассматривать её как прямое свидетельство перехода накачиваемой системы в некоторое насыщенное квазиравновесное состояние. Важно подчеркнуть, что насыщение носит сугубо спектральный характер: интегральная по спектру мощность флуоресцентного отклика, как правило, продолжает расти с увеличением интенсивности накачки выше порога. Это указывает на то, что дальнейшее вложение энергии в систему увеличивает число излученных фотонов, но не меняет их спектральное распределение.

Исходя из общих физических соображений и результатов теоретического анализа Главы 3, можно предположить, что переход системы в насыщенное спектральное состояние обусловлен конкуренцией процессов, ведущих как к увеличению (вынужденное излучение), так и к уменьшению (радиационные потери) скорости излучательных переходов. Достижение насыщения, таким образом, соответствует установлению динамического равновесия между этими процессами на микроскопическом уровне.

Ранее нами была предложена кинетическая модель преобразования излучения накачки во флуоресцентный отклик в случайных средах, ключевой особенностью которой является учёт зернистой (спекл-модулированной) структуры светового поля накачки [7]. Как обсуждалось в разделе 3.3, данная структура возникает вследствие высокой когерентности лазерного излучения и его многократного рассеяния, что приводит к образованию в объёме среды случайного ансамбля объёмных спеклов. Каждый такой спекл выступает в роли локального микроскопического эмиттера, преобразующего энергию накачки во флуоресценцию. Наблюдаемый интегральный отклик формируется в результате некогерентного суммирования вкладов от всех статистически независимых спекл-ассоциированных эмиттеров. В рамках этой модели ключевым параметром, определяющим предельную населённость возбуждённого состояния f_{ext} в локальном эмиттере, является соотношение между сечением радиационных потерь $\langle\sigma_{rad}\rangle$ и сечением вынужденного излучения $\langle\sigma_{st}\rangle$:

$f_{ext} = \sigma_{rad}/\langle\sigma_{st}\rangle$ (раздел 4.5). Именно этот параметр, наряду с другими характеристиками системы, определяет условие перехода к режиму спектрального насыщения.

Усиление флуоресценции в таких системах происходит в результате статистически независимых последовательностей актов вынужденного излучения. Интегральный же отклик формируется как некогерентная сумма парциальных вкладов. Такая физическая картина позволяет описывать взаимодействие излучения с веществом в рамках теории переноса излучения. Ключевыми факторами, определяющими эффективность преобразования, наряду с длиной усиления l_s являются транспортные длины свободного пробега для излучения накачки l_p^* и для флуоресценции l_f^* . В диффузионном приближении можно оценить критическую толщину активной среды L_c , ниже которой переход к случайной генерации невозможен [39]. Эффективность преобразования также может быть охарактеризована соотношением между средним временем жизни фотона флуоресценции в среде $\langle\tau_{dw}\rangle$ и средним временем между двумя актами вынужденного излучения $\langle\tau_{amp}\rangle$. Как показано на (рис. 4.1), значение $\langle\tau_{dw}\rangle$ для случайных лазеров (порядка 10^{-13} с) на несколько порядков меньше, чем для резонаторных систем, что коррелирует со значительно более высокими значениями β -фактора. Пунктирная линия отражает общую тенденцию к уменьшению β с ростом времени жизни фотонов в среде, что качественно можно аппроксимировать обратно пропорциональной зависимостью $\beta \propto 1/\langle\tau_{dw}\rangle$.

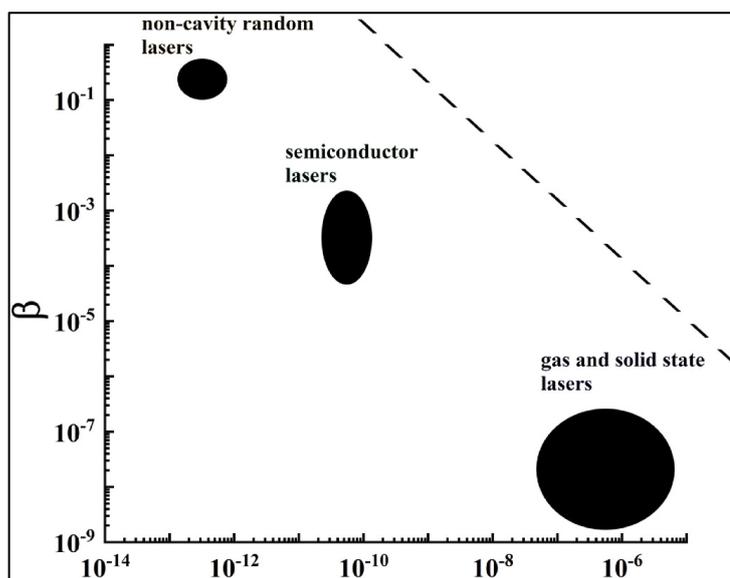


Рисунок 4.1 Диаграмма, иллюстрирующая связь между β -фактором и временем пребывания фотонов флуоресценции для различных лазерных систем.

Для резонаторных систем в стационарном режиме среднее время жизни может быть грубо оценено, исходя из геометрии резонатора и коэффициентов отражения зеркал:

$$\langle \tau_{dw} \rangle \approx \frac{L_c n_a}{c} \left[\frac{1 - R_1^2 R_2 \{1 - R_1 R_2 (1 - R_2)\}}{(1 - R_1 R_2)^2} \right] \quad (4.1)$$

где L_c — длина резонатора, n_a — показатель преломления активной среды, R_1 и R_2 — коэффициенты отражения зеркал. Для газовых и твердотельных лазеров с высоким коэффициентом отражения одного из зеркал ($R_2 \rightarrow 1$) и выходным зеркалом с $R_1 < 1$ выражение (4.1) упрощается до $\langle \tau_{dw} \rangle \approx 2L_c n_a / c(1 - R_1)$. Для полупроводниковых лазеров с $n_a \approx 3.5$ и коэффициентами отражения от естественных сколов кристалла $R_1 = R_2 \approx 0.3$ оценка даёт $\langle \tau_{dw} \rangle \approx 1.2L_c n_a / c$. При типичных параметрах ($L_c = 0,5$ мкм и $R_1 = 0,99$) для газового лазера $\langle \tau_{dw} \rangle \approx 3 \times 10^{-7}$ с, а для полупроводникового ($L_c = 0,5$ мкм) — $\langle \tau_{dw} \rangle$ около 2×10^{-11} с. Для безрезонаторных случайных лазеров время жизни можно оценить, считая, что средний путь фотона составляет несколько l_f^* . При $l_f^* \approx 10 \div 20$ мкм получаем $\langle \tau_{dw} \rangle$ порядка 10^{-13} с.

Как уже отмечалось, спектральное качество случайной генерации, определяемое как отношение ширины спектра при данной накачке к ширине спектра спонтанного излучения, быстро достигает некоторого предела с ростом I_p

выше порога. Обычно предельные значения Q_{sp} лежат в диапазоне от 8 до 12, что согласуется с многочисленными экспериментальными данными (см., например, [19,29,39]). Дальнейшее увеличение интенсивности накачки практически не влияет на ширину спектра, в то время как выходная мощность продолжает расти. Этот факт вступает в кажущееся противоречие с классическим соотношением Шавлоу-Таунса [139], согласно которому увеличение мощности в резонаторных системах должно сопровождаться сужением линии генерации. Снятие этого противоречия, как было показано в Главе 3, лежит в переходе от континуального описания к дискретной модели ансамбля спекл-эмиттеров, где предельная ширина спектра определяется не мощностью накачки, а достижением равновесия между усилением и радиационными потерями в каждом локальном эмиттере.

Несмотря на обилие публикаций по случайной генерации, вопрос о фундаментальных ограничениях, накладываемых на минимально достижимую ширину спектра и связанную с ней предельную длину усиления, остаётся открытым и требует детального рассмотрения. Ответ на него важен не только для понимания пределов преобразования энергии в таких системах на микро- и мезоскопическом уровнях, но и для развития флуоресцентных методов диагностики сложных сред, чувствительных к взаимодействию флуорофора с матрицей. Для экспериментальной верификации теоретических положений, изложенных в Главе 3 и данном разделе, были разработаны и приготовлены модельные образцы, позволяющие в контролируемых условиях исследовать переход к насыщению.

4.2 Приготовление исследуемых образцов

Для экспериментального исследования насыщения спектральных характеристик флуоресценции и верификации предложенных теоретических моделей были приготовлены две группы модельных образцов. Их основу составляли наноструктурированные рассеивающие матрицы, насыщенные растворами лазерных красителей. Выбор материалов и конструкций образцов обеспечивал возможность варьирования в широком диапазоне ключевых

параметров оптического транспорта (транспортной длины свободного пробега l^* и свойств флуоресцентной среды).

В качестве рассеивающего материала во всех образцах использовались наночастицы диоксида титана в полиморфной модификации анатаз (продукт №637254, Sigma-Aldrich) со средним размером частиц менее 25 нм. Для создания матриц с различной рассеивающей способностью варьировалась объемная доля частиц. Первая группа образцов представляла собой твердотельные слои с фиксированной структурой, вторая группа — жидкие суспензии с регулируемой концентрацией рассеивателей.

Образцы первой группы: плотноупакованные слои

Образцы первой группы готовились в открытых металлических контейнерах кольцеобразной формы (высота 1,0 мм, внутренний диаметр 20,0 мм) со стеклянным дном. Контейнеры заполнялись нанопорошком анатаза с последующим легким уплотнением. Объемная доля частиц ρ в слоях, определенная волнометрически, составляла $0,22 \pm 0,02$. Затем сухие слои пропитывались растворами красителей. Объем вводимого раствора ($\approx 0,25$ мкл) соответствовал объему свободного пространства в слое, что обеспечивало равномерное заполнение пор.

В качестве флуоресцентных компонентов использовались два лазерных красителя с контрастными спектрально-кинетическими свойствами: родамин 6Ж (Р6Ж, продукт № AC419010050, Thermo Scientific Chemicals, чистота 99%) и 4-(дицианометилен)-2-метил-6-(*p*-диметиламиностирил)-4Н-пиран (DCM, продукт № 410497, Sigma Aldrich, чистота 98%). Красители растворялись в этиленгликоле (ЭГ, продукт № 324558, Sigma Aldrich, чистота 99,8%).

Выбор красителей обусловлен следующим:

Р6Ж: характеризуется высоким сечением поглощения на длине волны накачки (532 нм), что обусловлено близостью к максимуму его полосы поглощения, и относительно большим временем жизни флуоресценции ($\tau_{DCM} \approx 3.8 \div 4.0$ нс [43 – 45]).

DCM: имеет на порядок меньшее сечение поглощения на 532 нм (из-за значительной отстройки от максимума поглощения) и существенно более короткое время жизни флуоресценции ($\tau_{DCM} \approx 1.0$ нс [46]), что предполагает большее сечение вынужденного излучения.

Для обеспечения сопоставимых условий поглощения излучения накачки в образцах с разными красителями их молярные концентрации C_M были подобраны таким образом, чтобы коэффициенты поглощения μ_a растворов были близки. Измерения коллимированного пропускания растворов в кюветах толщиной 1 мм дали следующие значения:

$$\text{Для Р6Ж: } c_{M,R6G} \approx 3.4 \times 10^{-3} \text{ M, } \mu_{a,R6G} \approx (190 \pm 10)\text{см}^{-1}.$$

$$\text{Для DCM: } c_{M,DCM} \approx 6.1 \times 10^{-2} \text{ M, } \mu_{a,DCM} \approx (220 \pm 12)\text{см}^{-1}.$$

Таким образом, несмотря на десятикратную разницу в сечениях поглощения молекул, макроскопические коэффициенты поглощения растворов, используемых для пропитки, были выровнены за счет изменения концентрации.

Оптические транспортные параметры слоев (таблица 4.1) были определены отдельно на чистых образцах, пропитанных чистым этиленгликолем. Измерения диффузного пропускания и отражения в сочетании с обратным моделированием Монте-Карло и расчетами в рамках модели эффективной среды позволили оценить значения l^* и эффективного показателя преломления n_{eff} на длине волны накачки (532 нм) и в максимумах полос флуоресценции красителей. Поглощением самих матриц (анатаз) в рабочем спектральном диапазоне можно пренебречь из-за большой отстройки от края фундаментального поглощения.

Образцы второй группы: суспензии наночастиц.

Образцы второй группы представляли собой суспензии тех же наночастиц анатаза в растворах красителей Р6Ж/ЭГ и DCM/ЭГ с указанными выше концентрациями. Объемная доля частиц ρ в суспензиях варьировалась от 0 (чистый раствор красителя) до $\approx 0,05$. Для расчета транспортных параметров суспензий (таблица 4.1) использовалась теория рассеяния для разреженных систем, где $l^* \sim 1/\rho$.

Таблица 4.1 Оптические параметры слоев частиц анатаза (1) и анатаз-рутила (2) на длинах волн накачки излучения

Рассеивающий слой	Длина волны накачки 532нм	Длина волны максимума флуоресценции Р6Ж (≈ 562 нм)	Длина волны максимума флуоресценции DCM (≈ 654 нм)
Тип 1	$l^* \approx (2,5 \pm 0,2)$ мкм $n_{eff} \approx 1.54 \pm 0.03$	$l^* \approx (2,71 \pm 0,2)$ мкм $n_{eff} \approx 1.53 \pm 0.03$	$l^* \approx (3.14 \pm 0,2)$ мкм $n_{eff} \approx 1.51 \pm 0.03$
Тип 2	$l^* \approx (0.89 \pm 0,08)$ мкм $n_{eff} \approx 1.59 \pm 0.03$	$l^* \approx (0.94 \pm 0,08)$ мкм $n_{eff} \approx 1.56 \pm 0.03$	$l^* \approx (1.02 \pm 0,08)$ мкм $n_{eff} \approx 1.54 \pm 0.03$

В связи с увеличением концентрации красителя DCM для выравнивания коэффициента поглощения были приготовлены образцы на основе пересыщенных растворов в этиленгликоле. В этих образцах часть красителя находилась в растворенном состоянии, а часть — в виде взвешенных нано- и микрокристаллитов. Количество красителя варьировалось для получения мольных долей DCM в диапазоне от 0,0012 М до 0,12 М, что значительно превышало предел растворимости.

Контроль размеров и морфологии кристаллитов осуществлялся с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM, Explorer, ASPEX Co). Для этого капли суспензий наносились на алюминиевые подложки и высушивались при 100°C. SEM-изображения (рис. 4.2) подтвердили наличие нерегулярных кристаллитов с размерами от десятков нанометров до сотен микрометров.

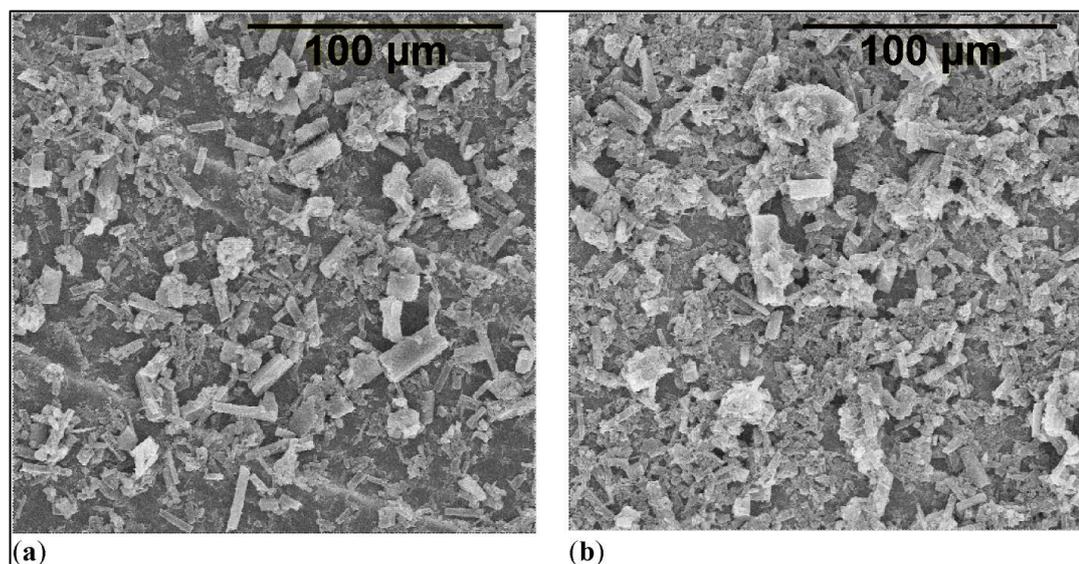


Рисунок 4.2 СЭМ-изображения нано- и микрокристаллитов DCM для мольных долей красителя в суспензиях, равных $6,1 \times 10^{-3}$ М (а) и $1,2 \times 10^{-2}$ М (б).

Оптические свойства суспензий характеризовались путем измерения спектров коллимированного пропускания $T_c(\lambda)$ в кюветах толщиной 250 мкм с использованием широкополосного источника (HL2000) и спектрометра (QE65000, Ocean Optics). Измерения проводились после ультразвуковой обработки для минимизации седиментации. По спектрам пропускания (рис. 4.3) восстанавливалась длина экстинкции $l_{ext}(\lambda) = \frac{L}{\ln\left\{\frac{1}{T_c(\lambda)}\right\}}$.

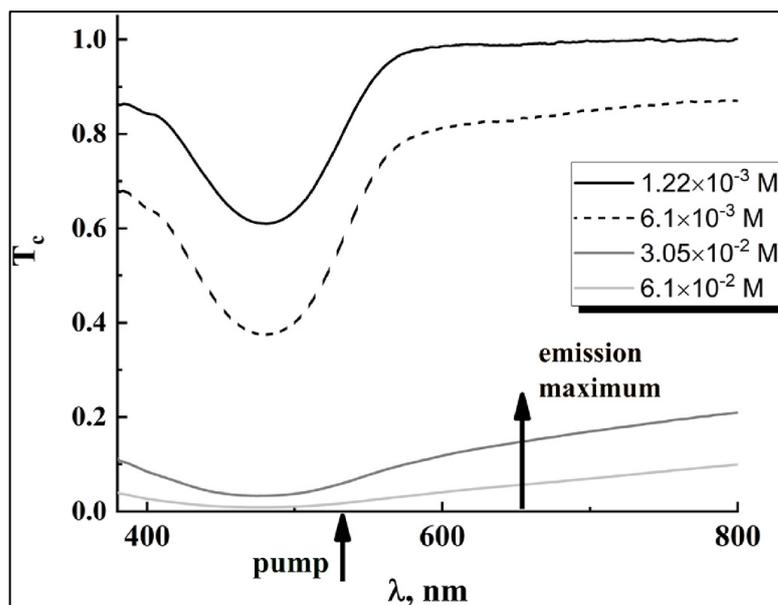


Рисунок 4.3 Спектры коллимированного пропускания суспензий DCM/ЭГ при различных мольных долях DCM.

Наблюдаемое уменьшение коллимированного пропускания $T_c(\lambda)$ плотных суспензий DCM/ЭГ с увеличением длины волны вне полосы поглощения DCM (рис.4.3) отражает изменение рассеивающих свойств ансамблей кристаллитов DCM. Обратите внимание, что на коэффициент экстинкции, как обратную величину, l_{ext} влияют два фактора: поглощение света данной длины волны молекулами DCM в растворе DCM/ЭГ, а также поглощение и рассеяние кристаллитами DCM, связанными с нерастворенной частью DCM, молярная фракция. Соответственно, можно рассмотреть следующую качественную модель интерпретации отклонений $l_{ext}(M)$ зависимостей от классического закона Бугера-Бера-Ламберта.

Нерастворенную часть мольной доли красителя M_u можно рассматривать как ансамбль хаотически распределенных частиц со средним объемом $\langle v \rangle$;

концентрацию частиц можно оценить как $C_p \approx M_u N_A / (\rho \langle v \rangle N_A / m_M) = \frac{M_u m_M}{\rho \langle v \rangle}$, где N_A – число Авогадро, ρ , m_M – объемная плотность и молярная масса DCM в кристаллитной фазе. Тогда общий коэффициент экстинкции суспензии можно записать в виде:

$$\mu_t \approx \sigma_a N_A (M - M_u) + C_p (\langle \sigma_{abs} \rangle + \langle \sigma_{sca} \rangle) \quad (4.2)$$

где $\langle \sigma_{abs} \rangle$ и $\langle \sigma_{sca} \rangle$ – усредненные по ансамблю сечения поглощения и рассеяния кристаллитов DCM уравнение (4.2) можно привести к следующему виду:

$$\mu_t \approx \sigma_a N_A \left[M - M_u \left\{ 1 - \frac{m_M}{\rho \langle v \rangle \sigma_a N_A} (\langle \sigma_{abs} \rangle + \langle \sigma_{sca} \rangle) \right\} \right] \quad (4.3)$$

Для малых частиц, удовлетворяющих условию Рэлеевского рассеяния ($\langle v \rangle^{1/3} \ll \lambda_p$) усреднённые сечения могут быть представлены в виде [54]:

$$\langle \sigma_{abs} \rangle \approx \frac{k \langle v \rangle}{3} f(\varepsilon', \varepsilon'') \varepsilon'' \quad (4.4)$$

$$\langle \sigma_{sca} \rangle \approx \frac{k^4 \langle v \rangle^2}{18\pi} f(\varepsilon', \varepsilon'') [(\varepsilon' - 1)^2 + (\varepsilon'')^2]$$

где k — волновое число света в окружающей среде, ε' , ε'' — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости частицы на данной длине волны, а $f(\varepsilon', \varepsilon'')$ — функция, зависящая от формы частицы. Для малых частиц с выраженным поглощением, как правило, $\langle \sigma_{abs} \rangle \gg \langle \sigma_{sca} \rangle$. В этом приближении уравнение (4.3) упрощается:

$$\mu_t \approx \sigma_a N_A \left[M - M_u \left\{ 1 - \frac{k m_M f(\varepsilon', \varepsilon'') \varepsilon''}{3 \rho \sigma_a N_A} \right\} \right] \quad (4.5)$$

Для малых размеров кристаллитов второе слагаемое в скобках в правой части уравнения (4.5) меньше 1; соответственно, увеличение M_u с увеличением мольной доли красителя приводит к более медленному росту коэффициента экстинкции по сравнению с линейной зависимостью $\mu_e \propto M$. В свою очередь, это приводит к более медленному уменьшению $l_{ext} \propto \mu_t^{-1}$ с увеличением M в области малых концентраций, чем предсказывает обратно пропорциональный закон. При дальнейшем увеличении M начинает доминировать рассеяние на кристаллитах, что ускоряет затухание l_{ext} . Кроме того, рост мольной доли красителя сопровождается увеличением среднего объёма кристаллитов $\langle v \rangle$, что приводит к переходу от

рэлеевского рассеяния к рассеянию Ми. Важно отметить, что в области длин волн вне полосы поглощения (например, при 654 нм) ослабление света в суспензии определяется исключительно рассеянием на кристаллитах. Для растворов Р6Ж/ЭГ обсуждаемый эффект отсутствует из-за значительно меньшей используемой мольной доли красителя, что гарантирует его полную растворимость. Детальный анализ влияния ограниченной растворимости на оптические свойства смесей DCM/ЭГ выходит за рамки данной работы.

На рисунке 4.4 представлены восстановленные значения длины свободного пробега экстинкции l_{ext} в суспензиях DCM/ЭГ на длине волны накачки (532 нм) и в максимуме флуоресценции DCM (645 нм) в зависимости от мольной доли красителя.

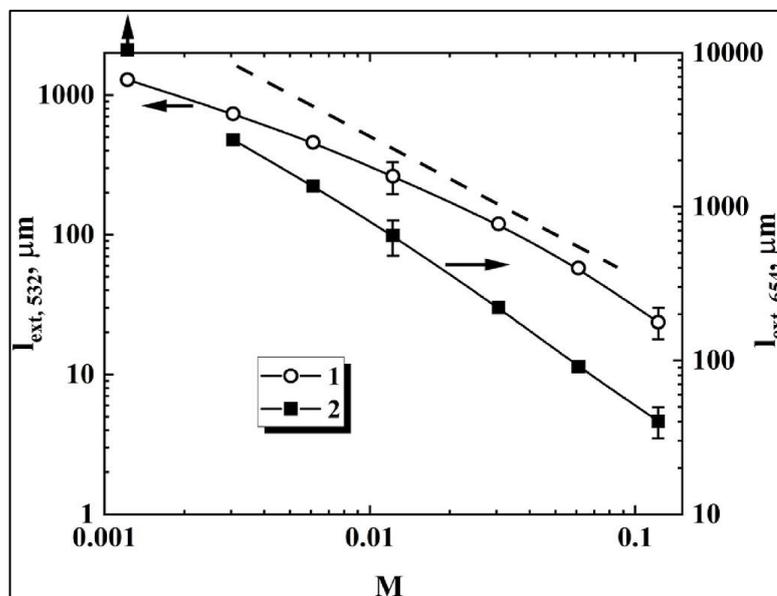


Рисунок 4.4 Восстановленные значения длины свободного пробега экстинкции l_{ext} в суспензиях DCM/ЭГ на длине волны накачки и в максимуме флуоресценции в зависимости от мольной доли красителя; (1) – длина волны 532 нм; 2 – длина волны 645 нм; выборочно отображаемые полосы ошибок соответствуют уровню значимости 0,9.

Полученные данные демонстрируют существенно более слабую зависимость l_{ext} от концентрации в области малых M , что качественно согласуется с предложенной моделью, учитывающей образование кристаллитов. При больших концентрациях вклад рассеяния света кристаллитами становится определяющим, что проявляется в более резком спаде l_{ext} . Эти результаты важны для

последующего анализа влияния структурных особенностей образцов на спектральные характеристики флуоресценции при высоких уровнях накачки.

4.3 Экспериментальная установка и методика исследования

Экспериментальные исследования эффектов насыщения спектрального качества флуоресценции модельных образцов при высоких интенсивностях накачки проводились с использованием типичной схемы возбуждения случайной генерации, схематически представленной на рисунке 4.5. В основе методологии лежали принципы импульсной лазерной спектроскопии, подробно рассмотренные в Главе 1. В качестве излучения накачки использовалась вторая гармоника (длина волны 532 нм) YAG:Nd-лазера с модуляцией добротности (модель LS-2134, Lotis ТП, Минск, Республика Беларусь). Длительность импульсов составляла $\tau_p = 10$ нс, частота повторения — 10 Гц. Энергия импульса E_p варьировалась в диапазоне от 0,5 мДж до 30 мДж, что позволяло перекрыть область от спонтанной флуоресценции до режима случайной генерации.

Пучок накачки фокусировался с помощью выпуклой линзы с фокусным расстоянием 150 мм. В зависимости от типа исследуемых образцов, они располагались на различном расстоянии от плоскости перетяжки пучка для получения требуемого диапазона интенсивностей накачки I_p . В ходе экспериментов образцы фиксировались на трёхкоординатном трансляционном столике (XYZ), что обеспечивало возможность их позиционирования и перемещения в осевом и латеральном направлениях с шагом 10 мкм.

Интенсивность накачки в заданном положении образца оценивалась по формуле $I_p = 4E_p/\pi d_p^2 \tau_p$. Значения диаметра светового пятна d_p в зависимости от смещения плоскости облучения относительно плоскости перетяжки пучка предварительно определялись с помощью аксиально-латерального сканирования зоны перетяжки ножом Фуко с одновременным измерением энергии прошедшего импульса.

В экспериментах со слоями, насыщенными РБЖ (образцы первой группы), диаметр пятна составлял $d_p \approx (1000 \pm 50)$ мкм. Образцы располагались в

сходящемся пучке накачки на расстоянии $\approx 29,5$ мм выше плоскости перетяжки. При изменении энергии импульса от 0,2 мДж до 7,0 мДж это обеспечивало доступный диапазон интенсивностей накачки от $2,5 \cdot 10^6$ до $8,8 \cdot 10^7$ Вт/см², достаточный для перехода от спонтанного излучения к режиму насыщения спектрального качества.

Слои, насыщенные DCM, требуют значительно более высоких интенсивностей накачки для достижения насыщенного состояния. Поэтому они располагались на меньшем расстоянии ($\approx 3,0$ мм) от плоскости перетяжки, где размер лазерного пятна составлял ($\approx 100 \pm 10$) мкм.

Образцы второй группы (суспензии) облучались через стенку кюветы таким образом, чтобы размер лазерного пятна на границе раздела стекло–суспензия составлял приблизительно 100 мкм. Накачка суспензий проводилась при фиксированной интенсивности $8,8 \cdot 10^7$ Вт/см². Этот режим существенно превышает порог случайной генерации для образцов №1 с РБЖ и примерно в 2,3 раза превышает пороговое значение для образцов №1 с DCM, что необходимо для анализа влияния насыщения населенности возбужденного состояния на масштаб усиления флуоресценции.

Энергия лазерных импульсов измерялась с помощью измерителя энергии/мощности (Maestro, Gentec Electro-Optics) с использованием ответвления лазерного луча светоделителем 90:10. Нестабильность энергии не превышала 5%.

Флуоресцентный отклик исследуемых образцов регистрировался с помощью оптоволоконного патч-корда (P200-2-UV-VIS, Ocean Optics), подключенного к спектрометру (QE65000, Ocean Optics). Входной торец патч-корда располагался на расстоянии 50 мм от зоны облучения под углом $\approx 30^\circ$ к оси лазерного луча. Угловое положение входного торца относительно оси пучка и облучаемой зоны предварительно регулировалось для достижения максимального сигнала флуоресценции, регистрируемого спектрометром.

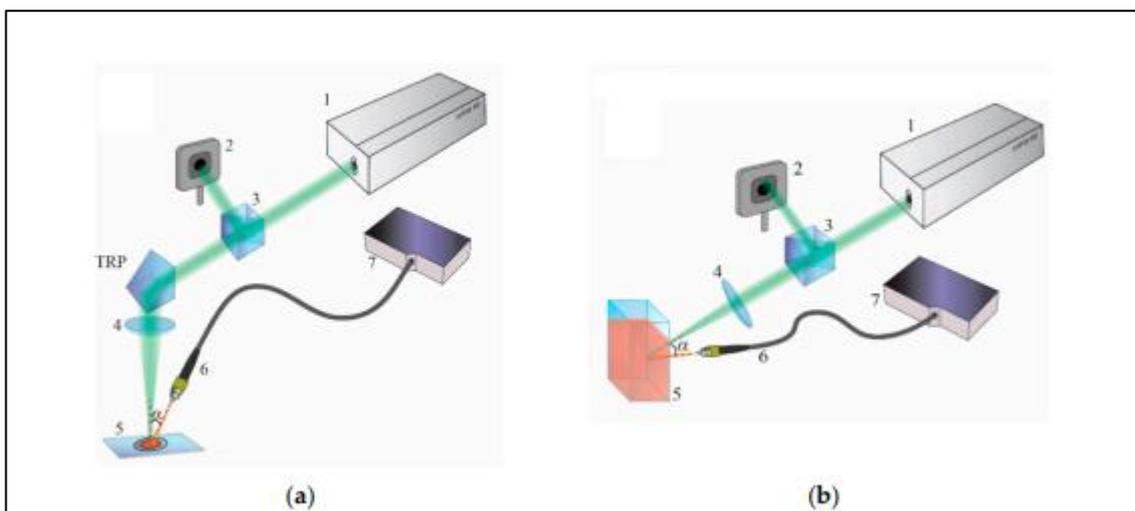


Рисунок 4.5 Схема экспериментальной установки. (а) Исследование образцов №1 (слои); (б) исследование образцов № 2 (суспензии). 1 — лазер; 2 — счетчик энергии; 3 — светоделитель; 4—выпуклая линза; 5 — образец, 6 — оптоволоконный патч-корд, 7 — спектрометр; TRP — полностью отражающая призма.

Для исключения фотодегradации (выцветания красителя и связанного с этим снижения выхода флуоресценции для образцов №1, а также радиационного повреждения стенок кюветы для образцов №2) при длительном лазерном облучении, спектры флуоресценции для заданной энергии импульса накачки записывались по следующей методике:

В фиксированном положении образец облучался последовательностями из пяти импульсов накачки. Одновременно с этим спектрометр регистрировал флуоресцентный отклик с временем интегрирования, установленным равным длительности всей последовательности (500 мс). Это позволяло накопить сигнал от пяти импульсов, улучшая отношение сигнал/шум.

После завершения цикла из пяти импульсов образец смещался в латеральном направлении относительно лазерного луча на расстояние, заведомо превышающее диаметр пятна накачки d_p . Это гарантировало, что каждый последующий цикл облучения проводился в свежей, необлучённой ранее области образца.

Циклы облучения на новой позиции повторялись. Результирующий спектр флуоресценции образца при заданной энергии импульса накачки получался путём усреднения пяти отдельных спектров, зарегистрированных в различных латеральных положениях образца. Такая процедура позволяла минимизировать

влияние локальной неоднородности образцов и случайных флуктуаций, связанных с деградацией красителя.

Применение описанной методики обеспечило высокую воспроизводимость экспериментальных данных и позволило корректно изучать эволюцию спектральных характеристик флуоресценции в широком диапазоне интенсивностей накачки вплоть до порога радиационного повреждения образцов.

4.4 Результаты экспериментальных исследований зависимости спектрального сужения от интенсивности накачки

В соответствии с методикой, описанной в разделе 4.3, были проведены измерения спектров флуоресценции приготовленных образцов в широком диапазоне интенсивностей накачки. Полученные данные демонстрируют характерную эволюцию спектральных характеристик, связанную с переходом от режима спонтанного излучения к режиму с преобладанием вынужденных переходов и последующим насыщением спектрального сужения.

На рисунке 4.6 показано изменение формы нормированных спектров флуоресценции $I_{f,norm}(\lambda) = I_f(\lambda) / \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_f(\lambda) d\lambda$ с ростом интенсивности накачки I_p для образцов первой группы (плотноупакованные слои наночастиц), насыщенных РБЖ и ДСМ. Нормировка на интегральную интенсивность позволяет наглядно продемонстрировать эффект перераспределения спектральной плотности излучения.

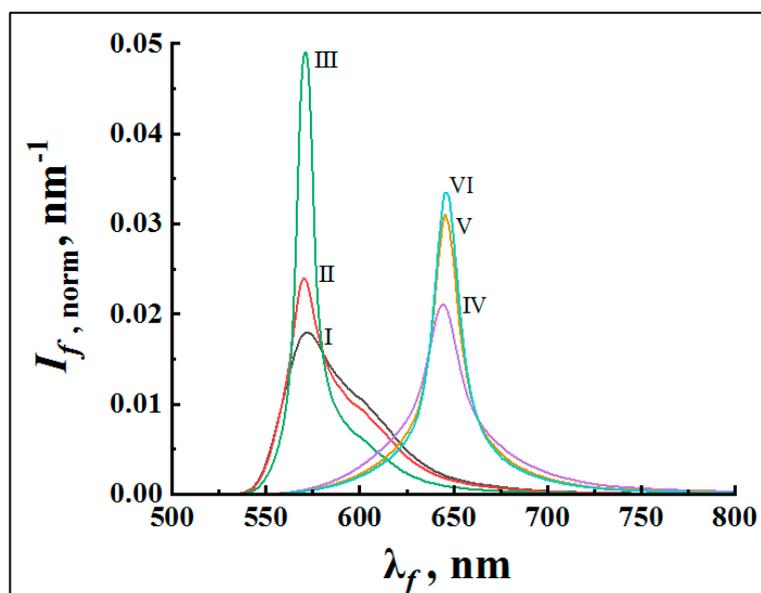


Рисунок 4.6 Эволюция нормированных спектров флуоресценции с увеличением интенсивности накачки. I–III – образцы № 1, насыщенные Р6Ж; VI–VI – образцы №1, насыщенные DCM. $I_p \approx 1,0 \times 10^6$ Вт/см² (I); $I_p \approx 1,3 \times 10^7$ Вт/см² (II); $I_p \approx 3,9 \times 10^7$ Вт/см² (III); $I_p \approx 2,2 \times 10^7$ Вт/см² (IV); $I_p \approx 1,0 \times 10^8$ Вт/см² (V); $I_p \approx 1,4 \times 10^8$ Вт/см² (VI).

Для обоих типов образцов наблюдается характерное сужение спектра при увеличении интенсивности накачки. Однако пороговая интенсивность, традиционно определяемая как значение I_p при котором полуширина спектра уменьшается вдвое, существенно различается. Для образцов на основе DCM порог составляет $I_{p,th}^{DCM} \approx 3.6 \times 10^7$ Вт/см², что примерно в четыре раза выше, чем для образцов на основе Р6Ж ($I_{p,th}^{R6G} \approx 9.0 \times 10^6$ Вт/см²) Данное различие обусловлено двумя основными факторами: значительно меньшим сечением поглощения молекул DCM на длине волны накачки (532 нм) и существенно более высокой скоростью спонтанных переходов (меньшим временем жизни флуоресценции), что затрудняет создание высокой населённости возбуждённого состояния при одинаковых интенсивностях накачки.

Для количественной оценки степени спектрального сужения введём фактор улучшения спектрального качества:

$$Q_{sp}(I_p) = \frac{\Delta\lambda(I_p)}{\Delta\lambda(0)} \quad (4.6)$$

где $\Delta\lambda(I_p)$ – ширина спектра на полувысоте при заданной интенсивности накачки, а $\Delta\lambda(0)$ соответствует режиму спонтанного излучения (малые

интенсивности накачки). На рисунке 4.7 представлены зависимости Q_{sp} от I_p для образцов №1.

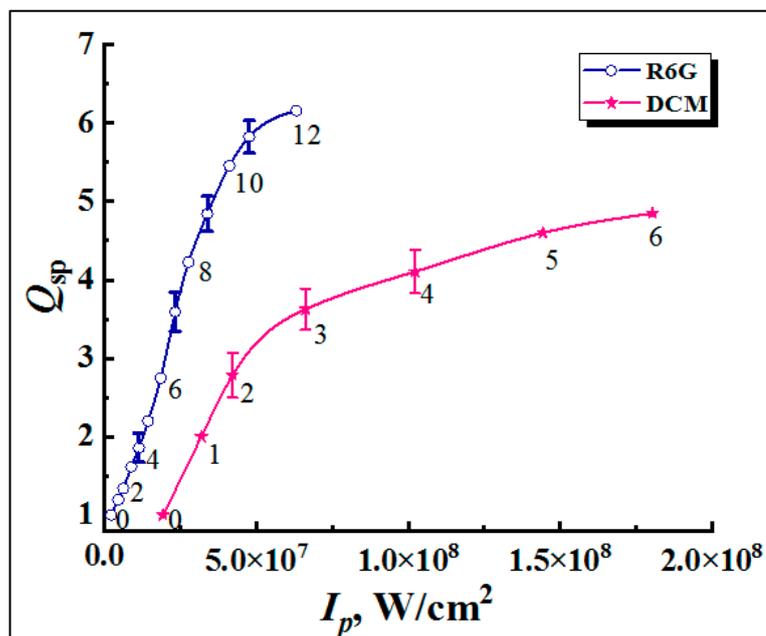


Рисунок 4.7 Зависимость значений Q_{sp} от интенсивности накачки для образцов № 1, насыщенных Р6Ж и DCM. Выборочно показанные доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0,9.

Анализ зависимостей, приведённых на рисунке 4.7, позволяет сделать два важных наблюдения. Во-первых, вблизи пороговых значений наблюдается резкое уменьшение Q_{sp} (сужение спектра), сменяющееся более пологим участком при дальнейшем росте I_p . Во-вторых, при интенсивностях накачки, значительно превышающих пороговые ($I_p > 3-5 \times 10^7$ Вт/см² для Р6Ж и $I_p > 10^8$ Вт/см² для DCM), зависимости $Q_{sp}(I_p)$ выходят на насыщение. Значения Q_{sp} в насыщенном состоянии составляют ≈ 0.12 для Р6Ж и ≈ 0.10 для DCM, что соответствует сужению спектра примерно в 8–10 раз. Важно подчеркнуть, что, несмотря на выход ширины спектра на плато, интегральная интенсивность флуоресценции продолжает расти, что указывает на спектральный характер насыщения.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для образцов второй группы (суспензий наночастиц). На рисунке 4.8 показана эволюция нормированных спектров флуоресценции суспензий на основе Р6Ж и DCM при фиксированной интенсивности накачки $I_p \approx 8,8 \times 10^7$ Вт/см² и увеличении объёмной доли

рассеивающих частиц ρ (что соответствует уменьшению транспортной длины свободного пробега l^*).

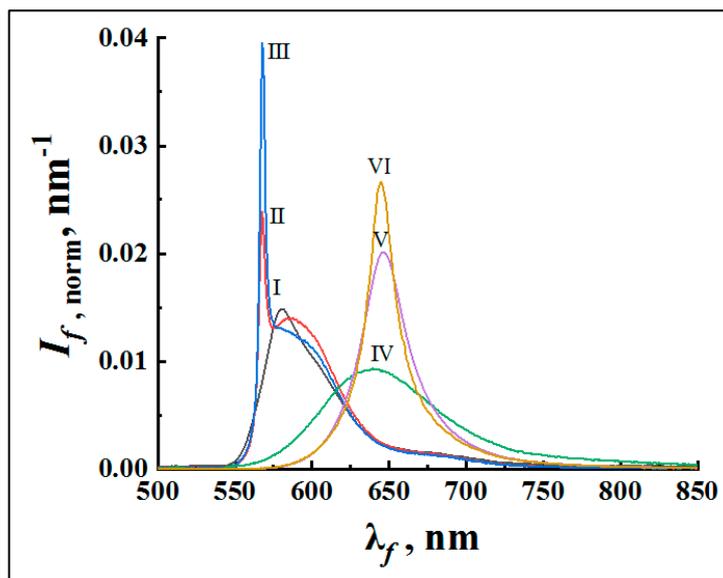


Рисунок 4.8. Эволюция нормированных спектров флуоресценции с увеличением объёмной доли рассеивателей при фиксированной интенсивности накачки. I – III – образцы №2 на основе Р6Ж; IV – VI – образцы № 2 на основе DCM ($I_p = 8,8 \times 10^7$ Вт/см²). $\rho = 0$ (I, частиц нет); $\rho \approx 0,0073$ (II); $\rho \approx 0,012$ (III); $\rho = 0$ (IV, чистый раствор); $\rho \approx 0,014$ (V); $\rho \approx 0,026$ (VI).

С увеличением концентрации частиц (уменьшением l^*) также наблюдается сужение спектров флуоресценции, причём, как и в случае с ростом интенсивности накачки, сужение имеет тенденцию к насыщению при малых значениях l^* . На рисунке 4.9 представлены зависимости Q_{sp} от транспортной длины l^* для исследованных суспензий.

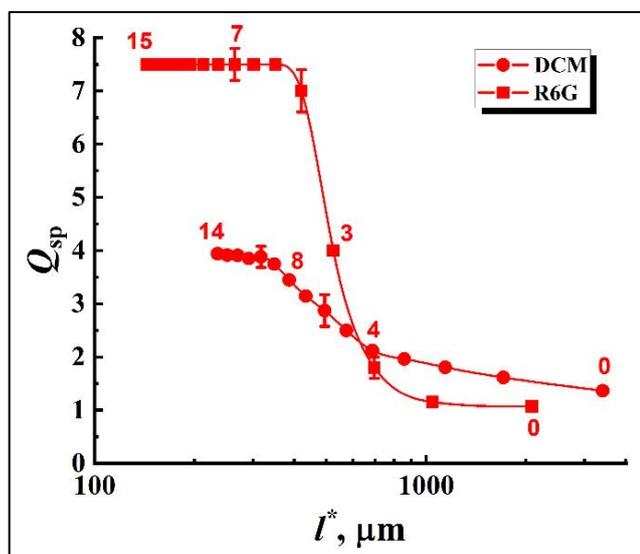


Рисунок 4. Зависимость фактора улучшения спектрального качества Q_{sp} от транспортной длины свободного пробега l^* для суспензий на основе РБЖ и DCM (образцы №2). Выборочно показанные доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0,9.

При больших l^* (слабом рассеянии) сужение спектра незначительно (Q_{sp} близок к 1). По мере уменьшения l^* и перехода к режиму многократного рассеяния величина Q_{sp} резко падает, достигая насыщения при $l^* \lesssim 100$ мкм для РБЖ и $l^* \lesssim 200$ мкм для DCM. Предельные значения Q_{sp} в насыщении близки к полученным для образцов №1 ($\approx 0.12-0.15$). Это свидетельствует о том, что механизм, ограничивающий минимальную ширину спектра, является общим для обоих типов систем и определяется не только интенсивностью накачки, но и условиями переноса излучения в среде.

Примечательной особенностью, наблюдаемой на рисунке 4.8, является небольшое (до 13 нм) смещение максимума спектра флуоресценции в коротковолновую область для суспензий на основе РБЖ при увеличении концентрации частиц. Для образцов на основе DCM, как в виде слоёв, так и в виде суспензий, подобное смещение практически отсутствует. Эффект спектрального сдвига при переходе к режиму случайной генерации отмечался в литературе для некоторых флуоресцентных систем [58] и может быть связан с различиями в спектрах поглощения и усиления, а также с влиянием перепоглощения. Детальный анализ причин этого явления выходит за рамки настоящей работы и требует отдельного исследования.

Для более глубокого анализа и количественного описания наблюдаемых закономерностей была проведена предварительная обработка зарегистрированных спектров. На рисунке 4.10, а в качестве примера приведены исходные (необработанные) спектры флуоресценции $I_f(\lambda)$ для одного из исследованных образцов (слой типа 1, насыщенный РБЖ) при различных интенсивностях накачки. Представленный набор спектров наглядно демонстрирует сужение с ростом I_p .

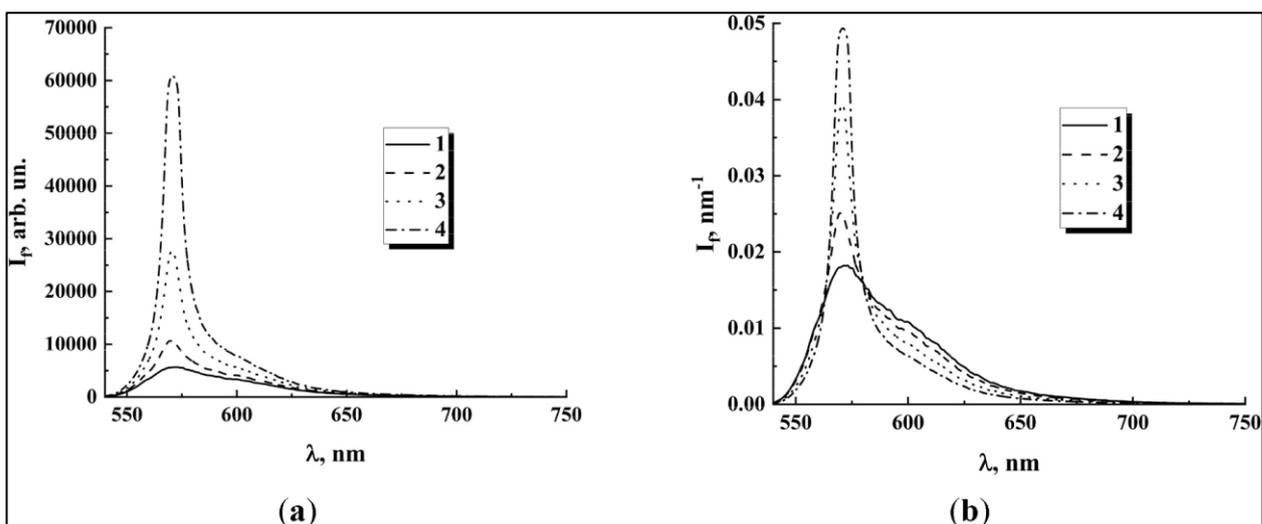


Рисунок 4.10 Примеры исходных (а) и нормированных (б) спектров флуоресценции насыщенного Р6Ж слоя частиц анатаза (тип 1) при различных интенсивностях накачки; мольная доля красителя в растворе Р6Ж/ЭГ составляет $3,4 \times 10^{-3}$ М. Значения интенсивности накачки составляют: (1) - $I_p \approx 7,6 \times 10^6$ Вт/см²; (2) - $I_p \approx 1,8 \times 10^7$ Вт/см²; (3) - $I_p \approx 3,4 \times 10^7$ Вт/см²; (4) - $I_p \approx 5,1 \times 10^7$ Вт/см².

Для дальнейшего анализа все зарегистрированные спектры были подвергнуты процедуре нормирования на интегральную интенсивность в соответствующем спектральном диапазоне: $\tilde{I}_f(\lambda) = \frac{I_f(\lambda)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_f(\lambda) d\lambda}$ где пределы интегрирования λ_1 и λ_2 соответствуют коротковолновому и длинноволновому краям полосы флуоресценции (540–750 нм для Р6Ж и 540–850 нм для DCM). Нормирование позволяет исключить влияние флуктуаций абсолютной интенсивности и сконцентрироваться на анализе формы спектра. На рисунке 4.10,б представлены нормированные спектры, соответствующие исходным данным с рисунка 4.10, а. На рисунке 4.11 приведены аналогичные нормированные спектры для других исследованных систем при различных интенсивностях накачки.

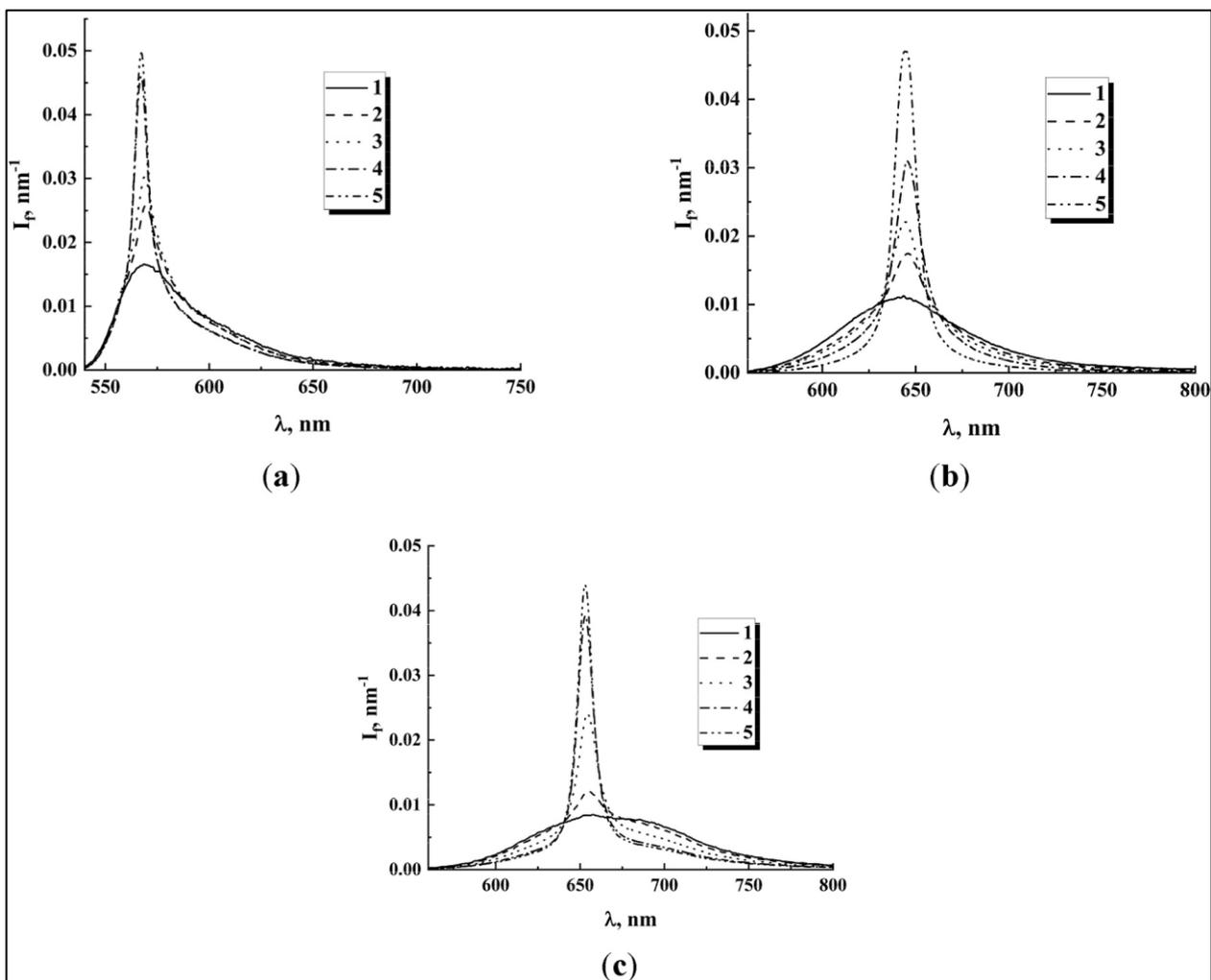


Рисунок 4.11. Примеры нормированных спектров флуоресценции исследованных флуоресцентных систем при различных интенсивностях накачки. а – слой, насыщенный Р6Ж (тип 2); мольная доля красителя в легирующем растворе составляет $3,4 \times 10^{-3}$ М; значения интенсивности накачки составляют: (1) - $I_p \approx 3,8 \times 10^6$ Вт/см²; (2) - $I_p \approx 7,6 \times 10^6$ Вт/см²; (3) - $I_p \approx 1,8 \times 10^7$ Вт/см²; (4) - $I_p \approx 5,1 \times 10^7$ Вт/см²; (5) - $I_p \approx 7,0 \times 10^7$ Вт/см² (б) слой, насыщенный DCM (тип 2); мольная доля красителя в легирующем растворе составляет $6,1 \times 10^{-2}$ М; значения интенсивности накачки составляют: (1) - $I_p \approx 4,1 \times 10^6$ Вт/см²; (2) - $I_p \approx 6,8 \times 10^6$ Вт/см²; (3) - $I_p \approx 8,9 \times 10^6$ Вт/см²; (4) - $I_p \approx 2,2 \times 10^7$ Вт/см²; (5) - $I_p \approx 3,9 \times 10^7$ Вт/см² (в) суспензия DCM; мольная доля красителя – $6,1 \times 10^{-2}$ М; значения интенсивности накачки составляют: (1) - $I_p \approx 1,0 \times 10^7$ Вт/см²; (2) - $I_p \approx 1,5 \times 10^7$ Вт/см²; (3) - $I_p \approx 2,5 \times 10^7$ Вт/см²; (4) - $I_p \approx 4,0 \times 10^7$ Вт/см²; (5) - $I_p \approx 5,0 \times 10^7$ Вт/см².

Нормированные спектры наглядно демонстрируют перераспределение спектральной плотности: вблизи максимума полосы излучения интенсивность растёт, а на крыльях – падает. Это является прямым следствием усиления спонтанного излучения в спектральной области, где сечение вынужденного

излучения максимально. Сравнение максимальных значений нормированных спектров в спонтанном режиме и в режиме насыщения позволяет оценить характерное число актов вынужденного излучения, которое будет использовано в теоретическом моделировании (раздел 4.6).

Полученные экспериментальные данные о сужении спектров и их насыщении при высоких интенсивностях накачки и малых транспортных длинах служат основой для верификации теоретических моделей, рассматриваемых в последующих разделах.

4.5 Теоретическое моделирование процессов переноса и усиления флуоресценции

Для теоретического анализа эффектов насыщения спектрального качества флуоресценции в надпороговых режимах случайной генерации необходимо учитывать две ключевые особенности преобразования лазерной накачки во флуоресцентный отклик случайно-неоднородных сред.

Первая особенность, подробно рассмотренная в Главе 3, связана с зернистой (спекл-модулированной) структурой поля накачки, возникающей вследствие высокой когерентности лазерного излучения и его многократного рассеяния в среде. Интерференция множества парциальных волн приводит к образованию случайного ансамбля объёмных спеклов, каждый из которых выступает в роли локального микроскопического эмиттера. Наблюдаемый интегральный отклик формируется как некогерентная суперпозиция вкладов от всех таких эмиттеров в накачиваемом объёме.

Вторая особенность обусловлена отсутствием оптической обратной связи между различными локальными эмиттерами в ансамбле. Усиление парциальных компонент флуоресцентного поля носит чисто стохастический характер и реализуется за счёт последовательности актов вынужденного излучения при случайных блужданиях фотонов флуоресценции в среде до момента их выхода. Такая физическая картина позволяет описывать взаимодействие излучения с веществом в рамках теории переноса и её дискретных модификаций.

В рамках развитого в Главе 3 подхода динамика флуоресцентного отклика спекл-ассоциированного локального объёма описывается системой связанных дифференциальных уравнений первого порядка для относительной населённости возбуждённого состояния $f(t) = n(t)/n_0$ и усреднённой по спектру интенсивности флуоресценции $\langle I_f(t) \rangle_\lambda$. Данная система, полученная в разделе 3.2 (уравнения 3.1), имеет следующий вид:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\sigma_a}{h\nu_p} I_p(t) \{1 - f\} - \frac{\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda}{\langle h\nu_p \rangle_\lambda} \langle I_f(t) \rangle_\lambda f + \frac{\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda}{\langle h\nu_p \rangle_\lambda} \langle I_f(t) \rangle_\lambda \{1 - f\} - \delta f \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\langle I_f(t) \rangle_\lambda}{dt} = & \left\{ \frac{\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda}{\langle h\nu_p \rangle_\lambda} \langle I_f(t) \rangle_\lambda f + \delta f - \frac{\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda}{\langle h\nu_p \rangle_\lambda} \langle I_f(t) \rangle_\lambda \{1 - f\} \right. \\ & \left. - \frac{\sigma_{rad}(d_{em})}{\langle h\nu_p \rangle_\lambda} \langle I_f(t) \rangle_\lambda \right\} n_0 \langle h\nu_p \rangle_\lambda v \end{aligned} \quad (4.8)$$

Уравнение (4.7) описывает эволюцию населенности возбужденных состояний в ансамбле центров флуоресценции (молекул флуорофоров) в зависимости от временной динамики лазерной накачки $I_p(t)$. Уравнение (4.8) определяет текущее значение интенсивности флуоресценции в ограниченном излучающем объёме с характерным размером d_{em} , который, согласно концепции Главы 3, связан с характерным размером объемных лазерных спеклов в среде.

Соответствующими параметрами излучения являются средняя энергия фотонов флуоресценции $\langle h\nu_p \rangle_\lambda$, сечение вынужденного излучения $\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda$, сечение самопоглощения $\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda$ и скорость спонтанного излучения δ . Параметры σ_{sa} и $h\nu_p$ относятся к сечению поглощения молекул флуорофора и энергии фотонов излучения накачки соответственно. Параметр v - скорость света в среде.

В рамках рассматриваемой модели ключевым параметром, определяющим перенос излучения между локальным эмиттером и окружающей средой, является сечение радиационных потерь σ_{rad} . Как было показано в разделе 3.3, верхняя оценка для изолированного сферического эмиттера в свободном пространстве даёт $\sigma_{rad}^{max} \approx 3/2 n_0 d_{em}$, однако обмен излучением между соседними эмиттерами приводит к существенному уменьшению усредненной по ансамблю величины $\langle \sigma_{rad} \rangle$.

Уточнение параметров модели σ_{sa} , δ , $\langle hv_p \rangle_\lambda$, а также $\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda$ для изученных систем на основе Р6Ж и DCM проводилось с использованием результатов предварительных экспериментов и массивов данных, представленных в литературе (см. табл.4.3) [43-46,59,60]. В частности, сечение вынужденного излучения можно получить, используя следующее выражение [59,60].

$$\sigma_{st}(\lambda, I_p) = \frac{S(\lambda, I_p) \lambda^5}{8\pi \tau_s c n_{ef}^2 \int_0^\infty S(\lambda, I_p) \lambda d\lambda} \quad (4.9)$$

с дальнейшим спектральным усреднением:

$$\sigma_{st}(\lambda, I_p) = \frac{\int_0^\infty \sigma_{st}(\lambda, I_p) S(\lambda, I_p) d\lambda}{\int_0^\infty S(\lambda, I_p) d\lambda} \quad (4.10)$$

Здесь $\tau_s = \delta^{-1}$ – характерное время затухания флуоресценции. На (рис.4.12) показаны восстановленные значения $\langle \sigma_{st} \rangle_{\lambda, I_p}$ для исследованных систем на основе Р6Ж и DCM в зависимости от интенсивности накачки. Восстановление проводилось по уравнениям (4.9) и (4.10) на основании экспериментально полученных спектров флуоресценции $S(\lambda, I_p)$ различной интенсивности. Восстановленные наборы данных демонстрируют насыщение усредненных по спектру сечений $\langle \sigma_{st} \rangle_{\lambda, I_p}$ с увеличением интенсивности накачки. В дальнейшем насыщенные значения $\langle \sigma_{st} \rangle_{\lambda, I_p}$ использовались в качестве параметров модели для системы уравнений (4.7) и (4.8) (табл.4.3).

Таблица 4.3 Параметры поглощения и излучения используемых флуоресцентных компонентов.

Флуорофор	$\langle hv_f \rangle_\lambda \times 10^{19}$, Дж	$\sigma_a \times 10^{18}$, См ² (1)	$\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda \times 10^{16}$, См ² (2)	$\delta \times 10^{-8}$, с ⁻¹ (3)
Р6Ж раствор	≈3.33	≈92.0	≈2.8	≈2.56
DCM раствор	≈2.94	≈6.1	≈11.0	≈10.0

(1) Оценено с использованием измерений коэффициентов поглощения растворов Р6Ж и DCM.

(2) Соответствует ожидаемым значениям насыщения.

(3) Оценено как $\delta = 1/\tau_s$ используя данные τ_s .

В рамках рассматриваемой модели спекл-накачки решающую роль в переносе излучения между этим излучающим объемом и окружающим

пространством играет сечение радиационных потерь σ_{rad} ограниченного излучающего объема; вместе с текущей интенсивностью флуоресценции $\langle I_f(t) \rangle_\lambda$ в локальном эмиттере, связанном со спеклами, оно характеризует вклад данного эмиттера в наблюдаемый интегральный выход флуоресценции.

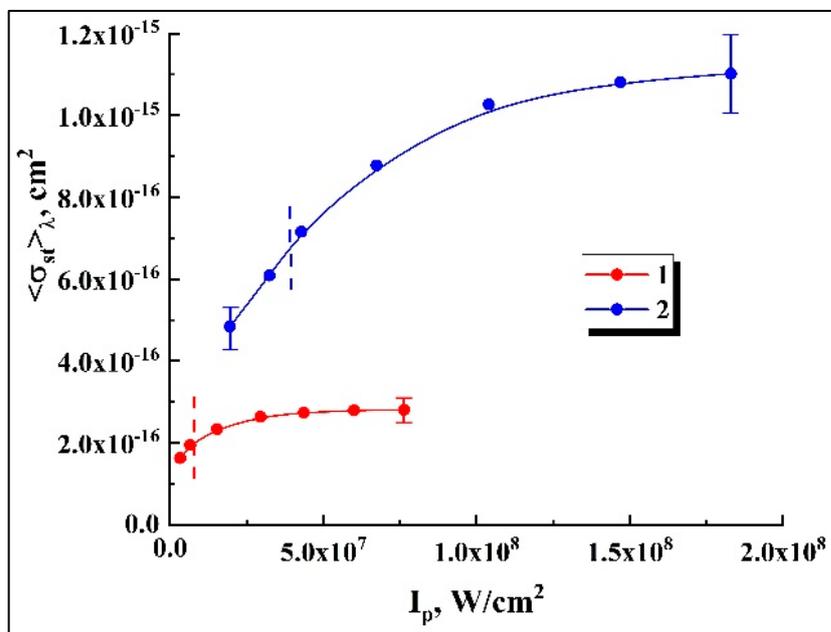


Рисунок 4.12 Усредненные по длине волны сечения вынужденного излучения $\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda$ молекул флуорофора в зависимости от интенсивности накачки. 1 — молекулы Р6Ж, 2 — молекулы DCM. Выборочно показанные доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0,9. Вертикальные пунктирные линии соответствуют порогам случайной генерации образцов №1.

В рамках рассматриваемой модели ключевым параметром, определяющим перенос излучения между локальным эмиттером и окружающей средой, является сечение радиационных потерь $\langle \sigma_{rad} \rangle$. Верхняя оценка для изолированного сферического эмиттера в свободном пространстве даёт $\sigma_{rad}^{max} \approx 3/2n_0d_{em}[8]$. Здесь d_{em} — диаметр эмиттера. Эта оценка основана на следующих предположениях: в данный момент фотоны флуоресценции равномерно распределены по объему излучателя, а возможные направления их распространения равномерно распределены в телесном угле 4π . Учет связи между потоком фотонов, выходящих из эмиттера, и соответствующим отрицательным вкладом в правую часть уравнения (4.12) приводит к приведенному выше выражению для сечения радиационных потерь в изолированном эмиттере. Обмен

излучением между соседними локальными эмиттерами в накачиваемом объеме приводит к существенному уменьшению усредненного по ансамблю сечения $\langle \sigma_{rad} \rangle$ по сравнению с верхней оценкой: $\langle \sigma_{rad} \rangle \ll \sigma_{rad}^{max}$. Это уменьшение можно учесть введением коэффициента радиационного обмена $K_{rad} \ll 1$: $\langle \sigma_{rad} \rangle \approx K_{rad} / n_0 d_{em}$. В частности, феноменологическая модель радиационного обмена в ансамбле спекл-ассоциированных эмиттеров, равномерно распределенных в накачиваемой многократно рассеивающей среде [134], приводит к следующему выражению для K_{rad} :

$$K_{rad} \approx \frac{3}{2} \cdot \left\{ 1 - \frac{1.07\pi \langle d_{em} \rangle^2 l^*}{\Xi^3 \langle d_{sp} \rangle^3} \exp\left(-\frac{1.15 \langle d_{em} \rangle}{l^*}\right) \right\} \quad (4.11)$$

где $\langle d_{sp} \rangle$ – характерный размер объемных лазерных спеклов в среде, Ξ – безразмерный структурный параметр спекл-поля, связанный с отношением среднего расстояния между соседними спеклами к $\langle d_{sp} \rangle$. Отметим, что в рамках рассматриваемой модели рассматривается следующая зависимость: $\langle d_{em} \rangle \leq \langle d_{sp} \rangle \ll l^*$.

При достаточно высоких уровнях интенсивности накачки текущие значения относительной населенности f и интенсивности флуоресценции $\langle I_f \rangle_\lambda$ в локальных эмиттерах (левые части уравнений (4.7) и (4.8) соответственно) выходят на стационарные уровни за ограниченные интервалы времени, что может быть существенно короче длительности лазерных импульсов накачки. В частности, на рис.4.13 показано модельное поведение f и $\langle I_f \rangle_\lambda$ при накачке локального эмиттера прямоугольным лазерным импульсом с заданным значением I_p вблизи и выше порога случайной генерации. Параметры поглощения и излучения активной среды в объеме эмиттера ($\sigma_a, \langle \sigma_{st} \rangle_\lambda$ и δ) соответствуют параметрам образцов, насыщенных РБЖ (см. табл. 4.2), длительность импульса накачки принята равной 10 нс, концентрация молекул РБЖ в среде принята равной быть равна $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Модельное значение сечения радиационных потерь σ_{rad} в соответствии с результатами, представленными в [125], было выбрано равным $1,4 \times 10^{-16} \text{ см}^2$.

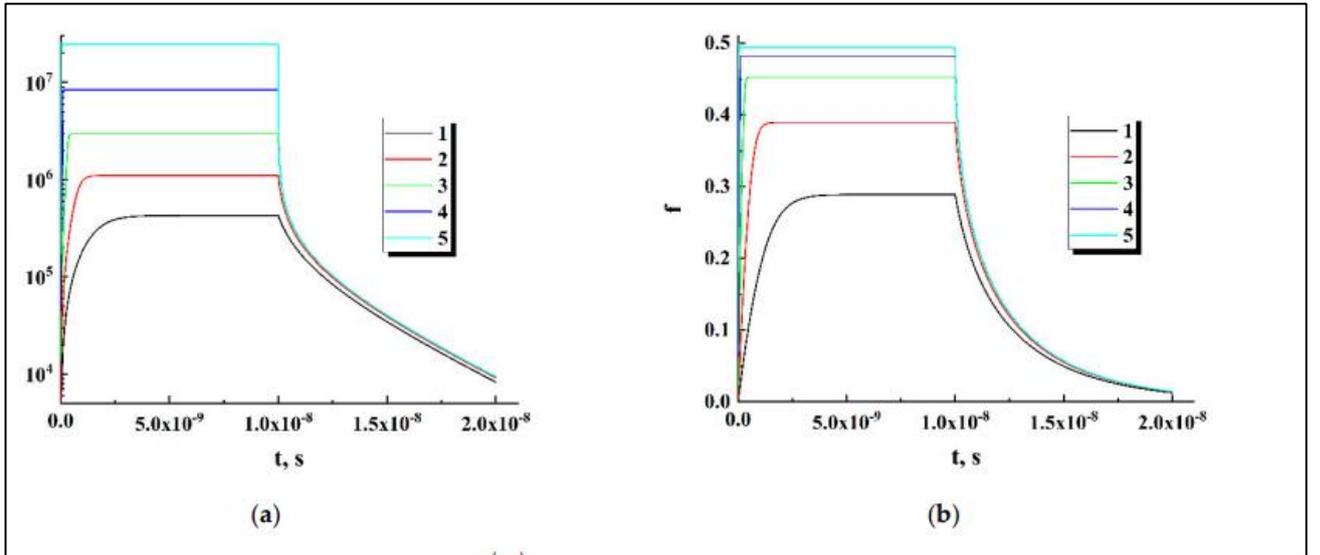


Рисунок 4.13 Насыщение $I_f \lambda$ (а) и f (б) при воздействии одиночного лазерного импульса (результаты моделирования). Интенсивность накачки: 1×10^6 Вт/см² (1); 3×10^6 Вт/см² (2); 9×10^6 Вт/см² (3); $2,7 \times 10^7$ Вт/см² (4); $8,1 \times 10^7$ Вт/см² (5).

Видно, что стационарные состояния локального эмиттера для режимов накачки $I_p > I_{p,th}$ достигаются за промежутки времени, значительно меньшие длительности импульса накачки. Аналогичная тенденция к кратковременному переходу к стационарным состояниям локальных эмиттеров $I_p > I_{p,th}$ наблюдается и в случае моделируемых систем, насыщенных DCM.

В стационарном состоянии ($df/dt = 0$; $d\langle I_f \rangle_\lambda / dt = 0$) система кинетических уравнений (4.7) и (4.8) сводится к следующему виду:

$$\begin{cases} \frac{\sigma_a}{h\nu_p} I_p \{1 - f\} + \frac{\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda \langle I_f \rangle_\lambda \{1 - f\} - \frac{\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda \langle I_f \rangle_\lambda f - \delta f = 0}{\langle h\nu_p \rangle_\lambda} \\ \frac{\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda \langle I_f \rangle_\lambda f + \delta f - \frac{\sigma_{rad}}{\langle h\nu_f \rangle_\lambda} \langle I_f \rangle_\lambda - \frac{\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda \langle I_f \rangle_\lambda \{1 - f\} = 0}{\langle h\nu_p \rangle_\lambda} \end{cases} \quad (4.12)$$

В случае, когда средневолновое сечение самопоглощения $\langle \sigma_{sa} \rangle_\lambda$ мало по сравнению с другими сечениями перекачиваемой среды, систему (4.12) можно преобразовать в:

$$\begin{cases} \langle I_f \rangle_\lambda = \frac{\delta f \langle h\nu_f \rangle_\lambda}{\sigma_{rad} - \langle \sigma_{st} \rangle_\lambda f}; \\ \langle I_f \rangle_\lambda = \left(\frac{\sigma_a}{h\nu_p} I_p \{1 - f\} - \delta f \right) \frac{\langle h\nu_f \rangle_\lambda}{\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda} \end{cases} \quad (4.13)$$

Система (4.12) имеет единственное решение $(f, \langle I_f \rangle_\lambda)$ для заданного набора параметров излучателя $(\sigma_a, \delta, \langle \sigma_{st} \rangle_\lambda, \sigma_{rad}, h\nu_p$ и $\langle h\nu_f \rangle_\lambda)$ при используемой

интенсивности накачки I_p . Графическая интерпретация решения представлена на рисунке 4.14.

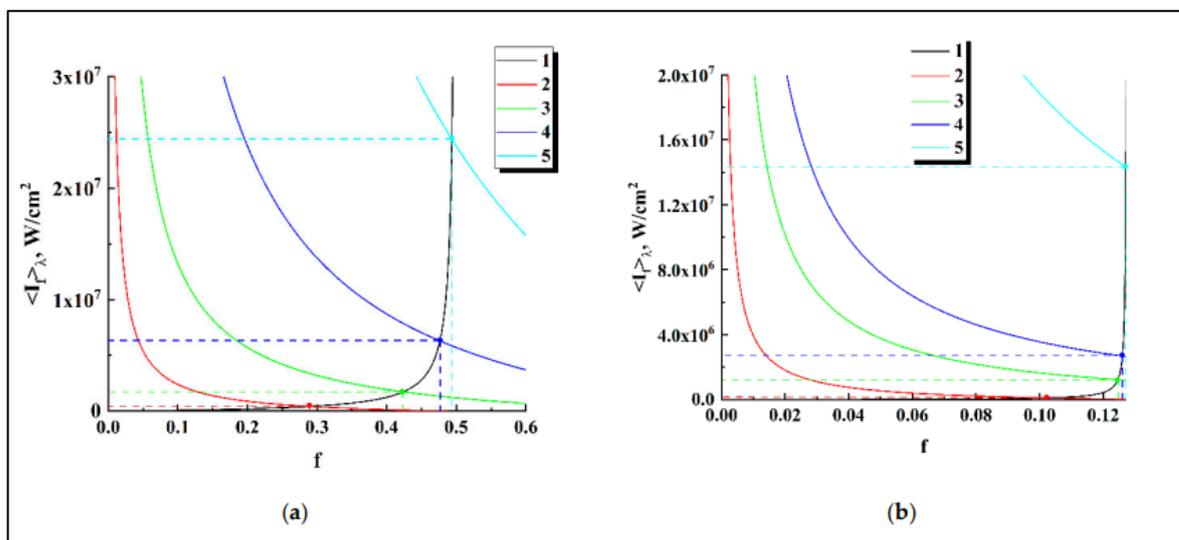


Рисунок 4.14 Графическая интерпретация решения системы (4.12). Кривая (1) соответствует первому уравнению; кривые (2–5) соответствуют второму уравнению при различных значениях интенсивности накачки. Горизонтальными и вертикальными штриховыми линиями отмечены уникальные решения уравнения (4.10) для заданных интенсивностей накачки. (а) Локальный излучатель, заполненный Р6Ж, $I_p = 1 \times 10^6$ Вт/см² (2), $I_p = 5 \times 10^6$ Вт/см² (3), $I_p = 2 \times 10^7$ Вт/см² (4), $I_p = 8 \times 10^7$ Вт/см² (5); (б) Локальный излучатель, заполненный DCM, $I_p = 1 \times 10^7$ Вт/см² (2), $I_p = 5 \times 10^7$ Вт/см² (3), $I_p = 1 \times 10^8$ Вт/см² (4), $I_p = 5 \times 10^8$ Вт/см² (5).

Как и в случае моделирования временных зависимостей $\langle I_f(t) \rangle_\lambda$ и $f(t)$ (рис.4.13), сечение радиационных потерь локальных излучателей σ_{rad} полагается равным $\approx 1,4 \cdot 10^{-16}$ см². Видно, что с увеличением интенсивности накачки относительная населенность возбужденного уровня f постепенно приближается к экстремальному значению $f_{ext} = \sigma_{rad} / \langle \sigma_{st} \rangle_\lambda$; соответственно, при $f \rightarrow f_{ext}$ интенсивный рост флуоресценции $\langle I_f \rangle_\lambda$ линейно возрастает в зависимости от I_p . Действительно, при больших интенсивностях накачки, когда $(\sigma_a / h\nu_p) I_p (1 - f) \gg \delta f$, уравнение (4.8) системы (4.13) стремится к следующему виду: $\langle I_f \rangle_\lambda \approx \left\{ (\sigma_a / \langle \sigma_{st} \rangle_\lambda) \cdot \left(\frac{h\nu_f}{h\nu_p} \right) \cdot (\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda - \sigma_{rad}) / \sigma_{rad} \right\} I_p$.

Обратите внимание, что локальный эмиттер, заполненный DCM, демонстрирует значительно более низкое значение для относительной населенности, приближающейся к насыщенному состоянию, по сравнению с

эмиттером, заполненным РБЖ (рис. 4.14 а по сравнению с рис.4.14 б), из-за значительно большего сечения вынужденного излучения молекул DCM.

4.6 Вероятностная модель усиления флуоресценции в случайно-неоднородных средах

Для описания эволюции спектрального состава флуоресцентного отклика при увеличении интенсивности накачки воспользуемся вероятностным подходом, базирующимся на дискретно-рассеивающей модели распространения излучения в случайно-неоднородных средах [6,38]. В рамках этого подхода многократно рассеянное световое поле рассматривается как суперпозиция некоррелированных парциальных компонент (волн), распространяющихся по статистически независимым случайным траекториям. Такое представление естественным образом сочетается с концепцией спекл-модуляции поля накачки и ансамбля локальных эмиттеров, развитой в предыдущих разделах.

Рассмотрим элементарный акт спонтанного излучения возбуждённой молекулы флуорофора в среде с лазерной накачкой. Излучённый фотон с энергией hc/λ начинает случайное блуждание в среде. Распространяясь по траектории длиной s , он может взаимодействовать с другими возбуждёнными молекулами, индуцируя акты вынужденного излучения. В результате вдоль траектории формируется фотонный пакет, число фотонов в котором увеличивается. Если на пути произошло pn успешных актов вынужденного излучения, то из среды выйдет пакет, содержащий $n+1$ фотон (исходный спонтанный и n индуцированных). Статистическая независимость траекторий и актов усиления позволяет рассматривать интегральный спектр флуоресцентного отклика как некогерентную сумму вкладов от всех таких пакетов.

Среднее расстояние, проходимое фотонным пакетом между двумя последовательными актами усиления, определяется длиной усиления $l_{st}(\lambda)$, которая зависит от концентрации центров флуоресценции n_0 , относительной населённости их возбуждённого состояния $\langle f \rangle$ и спектрально-зависимого сечения вынужденного излучения $\sigma_{st}(\lambda)$: $l_{st} \approx (\langle \sigma_{st} \rangle_\lambda n_0 \langle f \rangle)^{-1}$.

Величина $\langle f \rangle$ представляет собой усреднённую по ансамблю локальных эмиттеров населённость, которая в квазистационарном режиме стремится к предельному значению $f_{ext} = \sigma_{rad} / \langle \sigma_{st} \rangle \lambda$, как было показано в разделе 4.5.

Число актов усиления для пакета, прошедшего путь s , может быть оценено как $n = s/l_{st}$. Вероятность реализации конкретного пути s описывается функцией плотности вероятности $\rho(s)$, которая определяется оптическими транспортными параметрами среды (транспортной длиной l^* , длиной поглощения l_a , эффективным показателем преломления n_{eff} , геометрией образца и условиями облучения. В случае плоского слоя, что соответствует экспериментальной геометрии, функция $\rho(s)$ была получена методом Монте-Карло моделирования [36,37].

Процедура моделирования включала два этапа. На первом этапе трассировались фотоны накачки (10^7 фотонов), равномерно вводимые в слой. Их случайные блуждания отслеживались до момента поглощения молекулой флуорофора. Координаты точек поглощения фиксировались как координаты возбуждённых центров. На втором этапе из этих точек стартовали фотоны флуоресценции, траектории которых отслеживались до выхода через верхнюю границу слоя. Для каждого выходящего фотона регистрировалась длина его пути s . По накопленному массиву $\{s\}$ строилась выборочная функция плотности вероятности $\rho(s)$.

Если фотонный пакет претерпел n актов усиления, его спектральный состав будет отличаться от исходного спонтанного спектра. Модифицированная нормированная спектральная плотность для пакета, испытавшего n актов усиления, может быть записана как:

$$\tilde{S}_{n+1}(\lambda) = \left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot \frac{\{\lambda S_{sp}(\lambda)\}^{n+1}}{\int_0^\infty \{\{\lambda' S_{sp}(\lambda')\}^{n+1}\} d\lambda'} \quad (4.15)$$

где $S_{sp}(\lambda)$ – нормированный спектр спонтанного излучения. Множитель $1/\lambda$ и возведение в степень связаны с тем, что вероятность индуцировать вынужденное излучение пропорциональна интенсивности, а следовательно, и обратной длине волны. По сути, выражение (4.15) описывает эффект спектрального сужения: спектральные компоненты с большим исходным значением $S_{sp}(\lambda)$ получают

преимущественное усиление, что приводит к перераспределению спектральной плотности в пользу максимума.

Интегральный нормированный спектр флуоресцентного отклика $\tilde{S}(\lambda)$ получается усреднением вкладов от пакетов со всеми возможными путями s :

$$\tilde{S}(\lambda) = \int_0^\infty \tilde{S}_{\frac{s}{l_{st}}+1}(\lambda) \rho(s) ds \quad (4.16)$$

На рисунке 4.15, б представлены результаты такого моделирования для толстых слоёв изотропно рассеивающей среды ($l^*=4$ мкм), насыщенных Р6Ж и DCM, при различных значениях длины усиления l_{st} . Видно, что с уменьшением l_{st} (что соответствует увеличению интенсивности накачки и, соответственно, населённости $\langle f \rangle \langle f \rangle$) спектр закономерно сужается, приближаясь к предельному виду. Сравнение с экспериментальными спектрами (рис. 4.6 и 4.8) показывает хорошее качественное согласие.

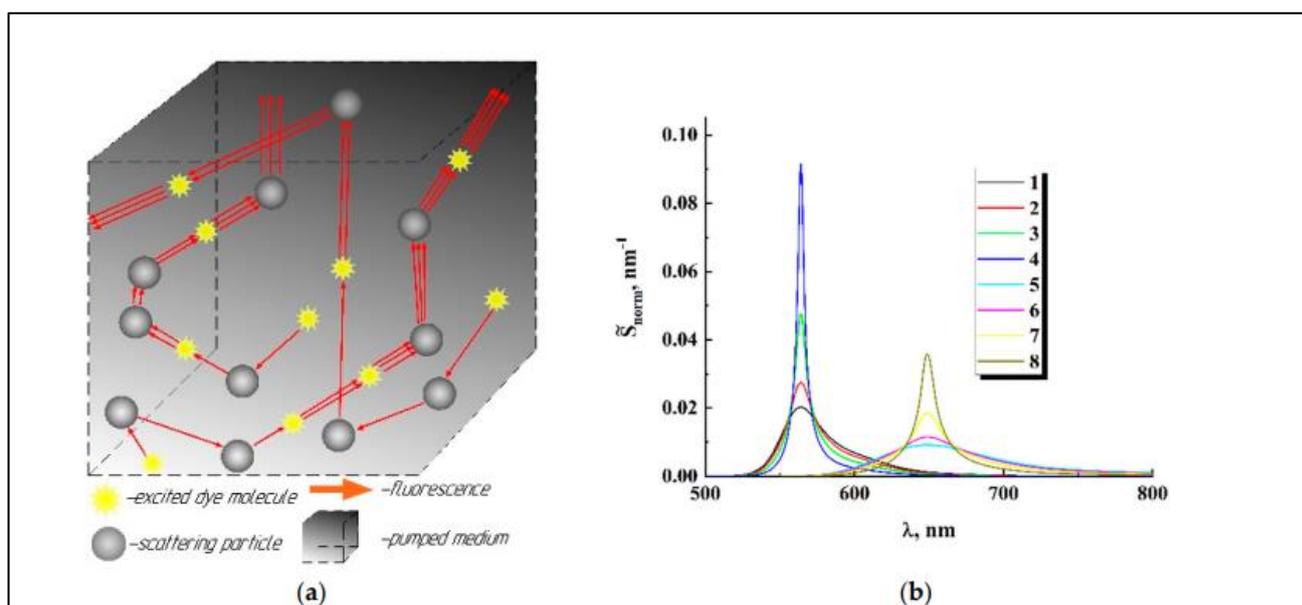


Рисунок 4.15. (а) Иллюстрация рассматриваемой вероятностной модели; (б) – смоделированные нормированные спектры выхода флуоресценции для слоев с $l^* = 4$ мкм, насыщенных Р6Ж (1–4) и DCM (5–8); (1, 5)– $l_{st} = 1000$ мкм; (2, 6) – $l_{st} = 250$ мкм; (3, 7) – $l_{st} = 62,5$ мкм; (4, 8) – $l_{st} = 15,63$ мкм.

Для систематического сопоставления теоретических и экспериментальных результатов были построены двумерные цветовые карты, отображающие зависимость фактора спектрального качества Q_{sp} от транспортной длины l^* и длины усиления l_{st} . Модельные значения Q_{sp} получались из спектров $\tilde{S}(\lambda)$,

рассчитанных по (4.16) для широкого диапазона параметров. На эти карты (рис. 4.16) нанесены экспериментальные точки, соответствующие исследованным образцам №1 и №2, с учётом их значений Q_{sp} и l^* . Для образцов №1, где l^* фиксирована, точки должны ложиться на вертикальные линии, соответствующие конкретному типу слоя. Для образцов №2, где варьировалась концентрация частиц (а значит, и l^*), точки должны группироваться вдоль оси l^* .

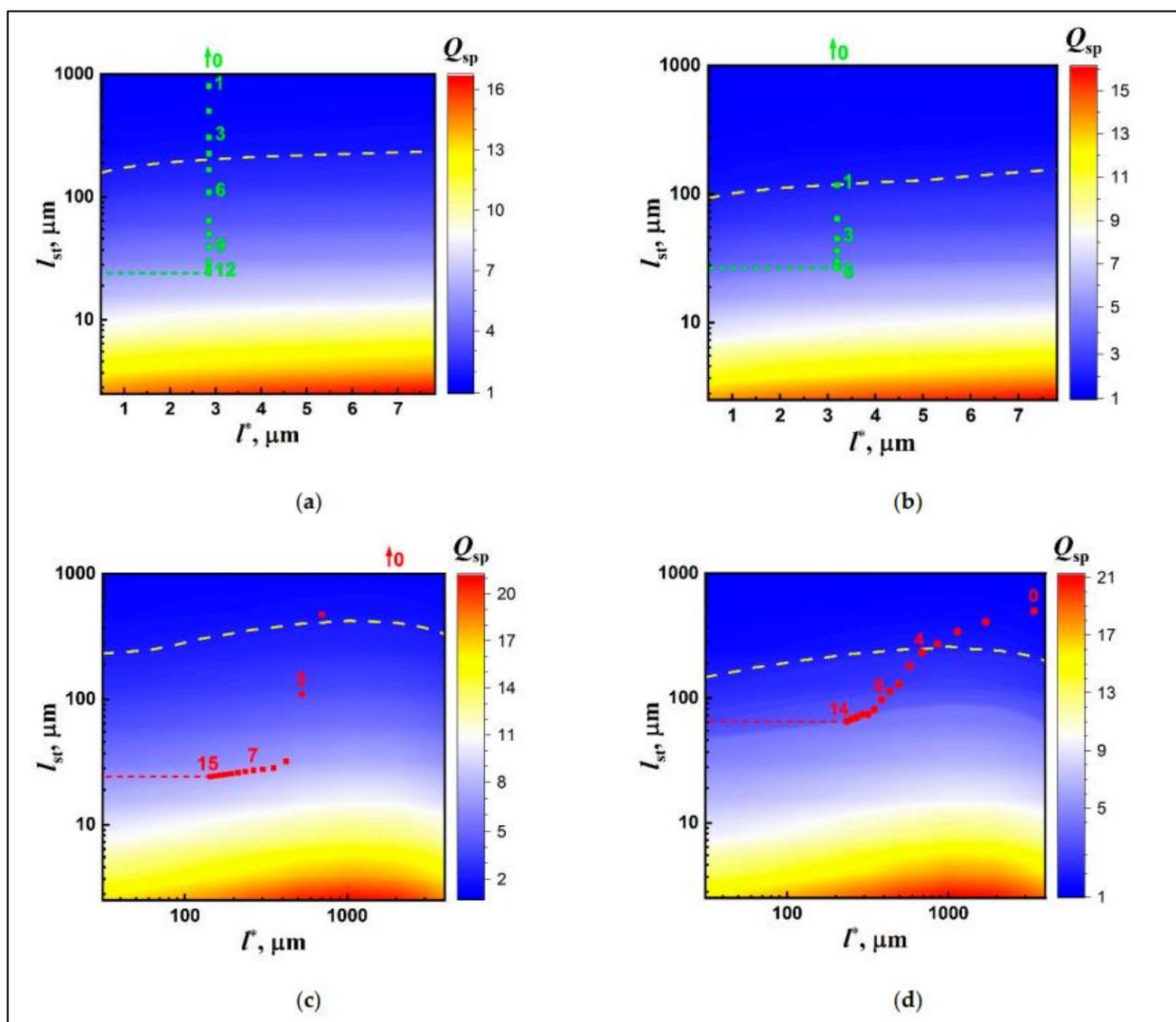


Рисунок 4.16. Цветные двумерные карты состояний Q_{sp} в координатах (l^*, l_{st}) (результаты моделирования) с нанесёнными экспериментальными данными (отдельные маркеры). (а) слой, насыщенный РБЖ (№1); (б) - слой, насыщенный DCM (№1); (с) суспензия на основе -РБЖ (№2); (д) суспензия на основе DCM (№2); Пунктирные линии отмечают ожидаемые предельные значения, $l_{st,ext}$ соответствующие множеству экспериментальных данных.

Анализ расположения экспериментальных точек на картах выявляет ключевую закономерность: при высоких интенсивностях накачки (для образцов №1) или малых транспортных длинах (для образцов №2) точки сгущаются в области, соответствующей определённому предельному значению длины усиления $l_{st,ext}$. Это является прямым свидетельством насыщения населённости возбуждённого состояния и, как следствие, выхода l_{st} на минимальное плато. Для большинства исследованных систем (РБЖ-слои, DCM-слои, РБЖ-суспензии) величина $l_{st,ext}$ лежит в диапазоне 20–30 мкм.

Используя связь $l_{st} \approx (\langle \sigma_{st} \rangle_{\lambda} n_0 \langle f \rangle)^{-1}$ и условие насыщения $f_{ext} = \sigma_{rad} / \langle \sigma_{st} \rangle_{\lambda}$, предельную длину усиления можно выразить как: $l_{st,ext} \approx (\sigma_{rad} n_0)^{-1}$.

С учётом феноменологической модели радиационного обмена [134], где $\sigma_{rad} \approx K_{rad} / n_0 \langle d_{em} \rangle$, получаем: $l_{st} \approx \langle d_{em} \rangle / K_{rad}$.

Таким образом, предельная длина усиления не зависит от концентрации и эмиссионных свойств флуорофора, а определяется исключительно характерным размером локальных спекл-ассоциированных эмиттеров $\langle d_{em} \rangle$ и коэффициентом радиационного обмена K_{rad} между ними. Для исследованных систем при накачке 532 нм, согласно оценкам, $\langle d_{em} \rangle \approx 70\text{--}100$ нм, $K_{rad} \approx 0.002\text{--}0.004$ [133], что даёт $l_{st,ext} \approx 17\text{--}50$ мкм, хорошо согласующееся с экспериментально наблюдаемыми значениями. Это подтверждает, что именно конкуренция вынужденного излучения и радиационных потерь в локальных эмиттерах является фундаментальным механизмом, ограничивающим спектральное сужение в случайных лазерах при высоких интенсивностях накачки.

Для суспензии DCM (рис. 4.16, г) достигнутое значение $l_{st} \approx 65$ мкм несколько превышает теоретическую оценку, что указывает на то, что при использованной интенсивности накачки (8.8×10^7 Вт/см²) предельное насыщение населённости в этой системе ещё не было полностью достигнуто, предположительно из-за большего размера эффективных эмиттеров, связанных с кристаллитами DCM.

Важно подчеркнуть, что даже в насыщенном состоянии l_{st} многократно (в сотни раз) превышает размер локального эмиттера $\langle d_{em} \rangle$. Это означает, что вероятность образования фотонного пакета из двух и более фотонов

непосредственно в объёме одного эмиттера исчезающе мала. Формирование усиленной флуоресценции происходит именно за счёт радиационного обмена и последовательных актов усиления при миграции фотонов между различными эмиттерами. Коэффициент радиационного обмена K_{rad} играет, таким образом, ключевую роль, определяя эффективность этого процесса.

4.7 Восстановление спектрального фактора усиления $\Gamma(\lambda)$

Для количественного описания эволюции спектра флуоресценции при увеличении интенсивности накачки воспользуемся вероятностной моделью, основные положения которой были изложены в разделе 4.6. Ключевым элементом этой модели является представление флуоресцентного отклика как ансамбля статистически независимых фотонных пакетов, каждый из которых формируется в результате последовательности актов вынужденного излучения вдоль случайной траектории распространения.

Заметим, что два пакета фотонов, соответствующие одной и той же длине волны λ , но распространяющиеся по разным путям в среде, статистически независимы вследствие хаотичности среды. Эта физическая картина позволяет выразить плотность вероятности регистрации фотона флуоресценции на длине волны λ при интенсивности накачки I_p следующим образом:

$$p(\lambda, I_p) = \frac{\left(\frac{\lambda}{hc}\right)S(\lambda, I_p)}{\int_0^\infty \left(\frac{\lambda}{hc}\right)S(\lambda, I_p)d\lambda} \quad (4.17)$$

где $S(\lambda, I_p)$ – спектральная плотность излучения флуоресценции, пропорциональная интенсивности $I_f(\lambda)$, регистрируемой в эксперименте ($S(\lambda, I_p) \propto I_f(\lambda)$). Множитель (λ/hc) представляет собой обратную энергию фотона на длине волны λ и обеспечивает корректный переход от спектральной плотности интенсивности к плотности вероятности регистрации фотонов.

Ансамбль фотонных пакетов, формирующий наблюдаемый спектр $S(\lambda, I_p)$, может быть охарактеризован усреднённым по ансамблю числом статистически независимых актов вынужденного излучения $\langle n_{st} \rangle$. Это число, в свою очередь,

можно оценить как отношение среднего пути распространения флуоресцентного излучения в среде $\langle s \rangle$ к длине усиления l_{st} : $\langle n_{st} \rangle \approx \langle s \rangle / l_{st}$.

Статистическая независимость актов вынужденного излучения позволяет представить вероятность $p(\lambda, I_p)$ как произведение условных вероятностей вынужденного излучения при последовательных взаимодействиях фотонного пакета с накачиваемой средой:

$$\begin{aligned} p(\lambda, I_p) &= \tilde{K}(I_p) \cdot p_{sp}(\lambda) \cdot p_{st,1}(\lambda) \cdots p_{st,i}(\lambda) \cdot p_{st,\langle n_{st} \rangle}(\lambda) \\ &= \tilde{K}(I_p) \cdot p_{sp}(\lambda) \cdot \prod_{i=0}^{\langle n_{st} \rangle} p_{st,i}(\lambda) \end{aligned} \quad (4.18)$$

где $p_{sp}(\lambda)$ – вероятность спонтанного испускания фотона на длине волны λ , определяемая уравнением (4.17) в пределе $I_p \rightarrow 0$ (режим чисто спонтанного излучения); $p_{st,i}(\lambda)$ – условная вероятность вынужденного излучения на той же длине волны при i -м взаимодействии; $\tilde{K}(I_p)$ – нормировочный коэффициент, зависящий от интенсивности накачки. Очевидно, что при $I_p \rightarrow 0$ выполняется $\tilde{K}(I_p) \rightarrow 1$, $\langle n_{st} \rangle \rightarrow 0$, и, соответственно, $p(\lambda, I_p) \rightarrow p_{sp}(\lambda)$

Важным предположением модели является независимость условных вероятностей $p_{st,i}(\lambda)$ от интенсивности накачки. Это означает, что форма спектрального контура, описывающего эффективность отдельного акта вынужденного излучения, не меняется с ростом накачки, а вся наблюдаемая эволюция спектра обусловлена исключительно увеличением числа актов $\langle n_{st} \rangle$. Данное предположение будет проверено в ходе дальнейшего анализа экспериментальных данных.

Перепишем уравнение (4.18) в более компактной форме, введя зависящий от длины волны фактор усиления флуоресценции $\Gamma(\lambda)$:

$$p(\lambda, \langle n_{st} \rangle) = K(\langle n_{st} \rangle) p_{sp}(\lambda) \{\Gamma(\lambda)\}^{\langle n_{st} \rangle} \quad (4.19)$$

Где $\Gamma(\lambda)$ связан с усреднённой по ансамблю условной вероятностью вынужденного излучения и по смыслу представляет собой спектральный фактор усиления. Ожидается, что $\Gamma(\lambda) > 1$ в области максимума полосы флуоресценции и

стремится к 1 на её краях. В уравнении (4.19) зависимость от интенсивности накачки заменена зависимостью от среднего числа актов усиления $\langle n_{st} \rangle$ в предположении взаимно однозначного соответствия между I_p и $\langle n_{st} \rangle$. Нормировочный множитель $K(\langle n_{st} \rangle)$ обеспечивает выполнение условия нормировки плотности вероятности на единицу во всей спектральной области излучения:

$$K(\langle n_{st} \rangle) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} p_{sp}(\lambda) \{\Gamma(\lambda)\}^{\langle n_{st} \rangle} d\lambda = 1 \quad (4.20)$$

Здесь λ_1 и λ_2 определяют коротковолновую и длинноволновую границы полосы флуоресценции.

Уравнения (4.19) и (4.20) составляют основу для экспериментального восстановления спектрального фактора усиления $\Gamma(\lambda)$. Логарифмирование (4.19) приводит к линейному соотношению:

$$\ln\{p(\lambda, \langle n_{st} \rangle)\} = \ln\{K(\langle n_{st} \rangle)\} + \ln\{p_{sp}(\lambda)\} + \langle n_{st} \rangle \ln\{\Gamma(\lambda)\} \quad (4.21)$$

или, после вычитания :

$$\ln \left\{ \frac{\{p(\lambda, \langle n_{st} \rangle)\}}{\{p(\lambda)\}} \right\} = \ln\{K(\langle n_{st} \rangle)\} + \langle n_{st} \rangle \ln\{\Gamma(\lambda)\} \quad (4.22)$$

Уравнение (4.22) показывает, что для фиксированной длины волны λ величина $\ln(p/p_{sp})$ линейно зависит от $\langle n_{st} \rangle$. Однако на практике мы имеем набор спектров для разных I_p , но не знаем априори ни $\langle n_{st} \rangle$, ни $\Gamma(\lambda)$. Тем не менее, из (4.22) следует, что все кривые $\ln(p(\lambda)/p_{sp}(\lambda))$ для разных I_p должны быть пропорциональны друг другу с точностью до аддитивной константы, поскольку все они представляют собой одну и ту же функцию $\ln \Gamma(\lambda)$, умноженную на различный для каждой кривой масштабный коэффициент $\langle n_{st} \rangle$ и сдвинутую на величину $\ln K(\langle n_{st} \rangle)$. Это свойство лежит в основе процедуры восстановления.

Процедура восстановления $\Gamma(\lambda)$ состоит в следующем. Для каждого экспериментального спектра, соответствующего определённой интенсивности накачки I_p , по формуле (4.17) рассчитывается плотность вероятности $p(\lambda, I_p)$. В качестве $p_{sp}(\lambda)$ используется спектр при наименьшей интенсивности накачки, где вклад вынужденного излучения пренебрежимо мал (режим спонтанной

флуоресценции). Затем для каждого I_p вычисляется функция $Y(\lambda, I_p) = \ln p(\lambda, I_p)/p_{sp}(\lambda)$. Согласно (4.22), все функции $Y(\lambda, I_p)$ должны быть коллинеарны: $Y(\lambda, I_p) = A(I_p) + B(I_p) \cdot X(\lambda)$, где $X(\lambda) = \ln \Gamma(\lambda)$ – искомая универсальная функция, $B(I_p) = \langle n_{st} \rangle$ – масштабный коэффициент, а $A(I_p) = \ln K(\langle n_{st} \rangle)$ – сдвиг.

Таким образом, задача сводится к нахождению такой функции $X(\lambda)$, чтобы все $Y(\lambda, I_p)$ могли быть представлены в виде линейной комбинации $X(\lambda)$ с различными коэффициентами $B(I_p)$ и аддитивными постоянными $A(I_p)$. Это можно сделать, например, методом главных компонент или последовательным подбором. В данной работе использовался следующий подход: из всего набора кривых $Y(\lambda, I_p)$ выбирается одна в качестве начального приближения для $X(\lambda)$. Затем для каждой кривой методом наименьших квадратов определяются оптимальные A и B , минимизирующие невязку $\|Y(\lambda, I_p) - A - BX(\lambda)\|$. Полученные кривые $X(\lambda)$ усредняются, и процедура повторяется до сходимости.

Надёжность восстановления падает при малых $\langle n_{st} \rangle$, когда $Y(\lambda, I_p)$ близка к нулю и зашумлена. Оценкой для $\langle n_{st} \rangle$ может служить отношение максимальных значений плотностей вероятности:

$$\frac{p_{max}(\lambda, \langle n_{st} \rangle)}{p_{sp, max}(\lambda)} \approx 1 + \langle n_{st} \rangle \quad (4.23)$$

Практика показывает, что процедура даёт приемлемые результаты при $\langle n_{st} \rangle \geq 0.5$. При меньших значениях велика погрешность из-за шумов.

На рисунке 4.17 в качестве примера проиллюстрирована последовательность восстановления $\Gamma(\lambda)$ для слоя, насыщенного DCM (тип 2). На рисунке 4.17, а представлены зависимости $p(\lambda, I_p)$, полученные из экспериментальных спектров при различных интенсивностях накачки (обозначены кривыми 1–7). Видно, что с ростом I_p максимум распределения увеличивается и несколько смещается.

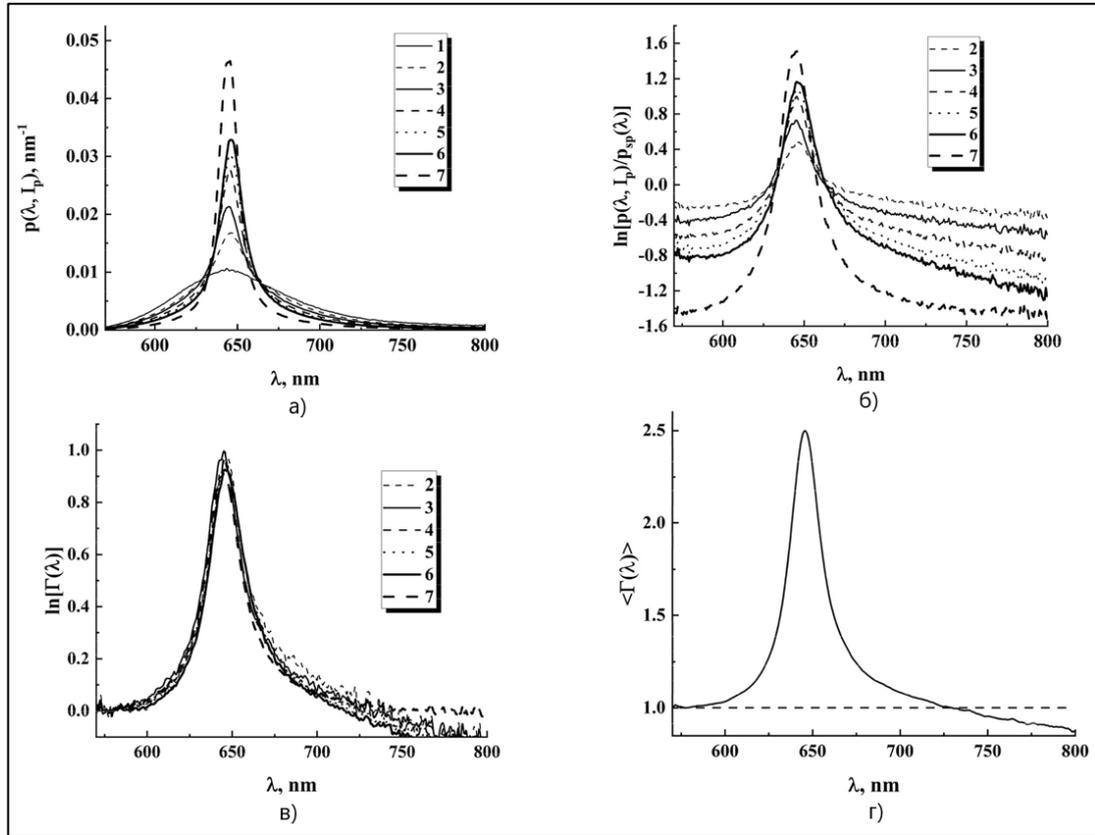


Рисунок 4.17. Результаты последовательной обработки спектральных данных при восстановлении спектрального фактора усиления флуоресценции $\Gamma(\lambda)$. а) распределения $p(\lambda, I_p)$; (1) - $I_p \approx 4,1 \times 10^6$ Вт/см²; (2) - $I_p \approx 6,7 \times 10^6$ Вт/см²; (3) - $I_p \approx 8,9 \times 10^6$ Вт/см²; (4) - $I_p \approx 1,4 \times 10^7$ Вт/см²; (5) - $I_p \approx 2,16 \times 10^7$ Вт/см²; (6) - $I_p \approx 3,06 \times 10^7$ Вт/см²; (7) - $I_p \approx 3,82 \times 10^7$ Вт/см².

(б) распределения $\ln\{p(\lambda, \langle n_{st} \rangle) / p_{sp}(\lambda)\}$; (в) распределения $\ln\{\Gamma(\lambda)\}$; (г) усредненный по ансамблю контур $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$.

На рисунке 4.17, б показаны кривые $\ln(p(\lambda, I_p)/p_{sp}(\lambda))$. Отчётливо видно, что вклад усиления сосредоточен в относительно узкой спектральной области (≈ 640 – 670 нм), в то время как полоса спонтанной флуоресценции простирается от ≈ 570 до 850 нм. За пределами области усиления отношение близко к нулю (в пределах шума).

На рисунке 4.17, в представлены те же кривые после применения процедуры масштабирования и сдвига, то есть фактически построены зависимости $\ln \Gamma(\lambda)$ для каждой интенсивности накачки. Видно, что они хорошо накладываются друг на друга, подтверждая универсальность $\Gamma(\lambda)$. Небольшой разброс на краях обусловлен шумами.

Окончательная усреднённая форма $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ получается усреднением всех восстановленных кривых $\ln \Gamma(\lambda)$ с последующим потенцированием. Для подавления шумов на краях применялось сглаживание скользящим средним по 5 точкам, что не приводило к заметным искажениям формы. Результат представлен на рисунке 4.17, г.

Следует обратить внимание, что восстановленный спектральный фактор усиления $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ демонстрирует небольшие отрицательные отклонения от единицы в длинноволновой области ($\lambda > 730$ нм). Это означает, что нормировочный множитель $K(\langle n_{st} \rangle)$ в уравнении (4.19) в этой спектральной области становится не только зависящим от интенсивности, но и от длины волны: усиление накачки приводит к более сильному обеднению спонтанного излучения на длинноволновом крыле по сравнению с коротковолновым. Однако, учитывая, что максимальное отклонение при 800 нм не превышает 0.12, в дальнейшем анализе для $\lambda > 730$ нм значение $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ принималось равным единице.

Полученные таким образом контуры $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ для каждой из исследованных систем являются важнейшей характеристикой, отражающей спектральную зависимость эффективности усиления. Они будут использованы в дальнейшем для анализа физических механизмов, определяющих форму полосы усиления, и для расчёта среднего числа актов вынужденного излучения.

Используя соотношение (4.23) и зная $\langle \Gamma(\lambda) \rangle \langle \Gamma(\lambda) \rangle$, можно для каждого экспериментального спектра оценить среднее число актов вынужденного излучения $\langle n_{st} \rangle$ как масштабный множитель, наилучшим образом описывающий трансформацию спектра согласно модели (4.19). На рисунке 4.18 представлены полученные таким образом зависимости $\langle n_{st} \rangle$ от интенсивности накачки для всех исследованных систем. Сплошные линии – интерполяция B-сплайнами, служащая для наглядности.

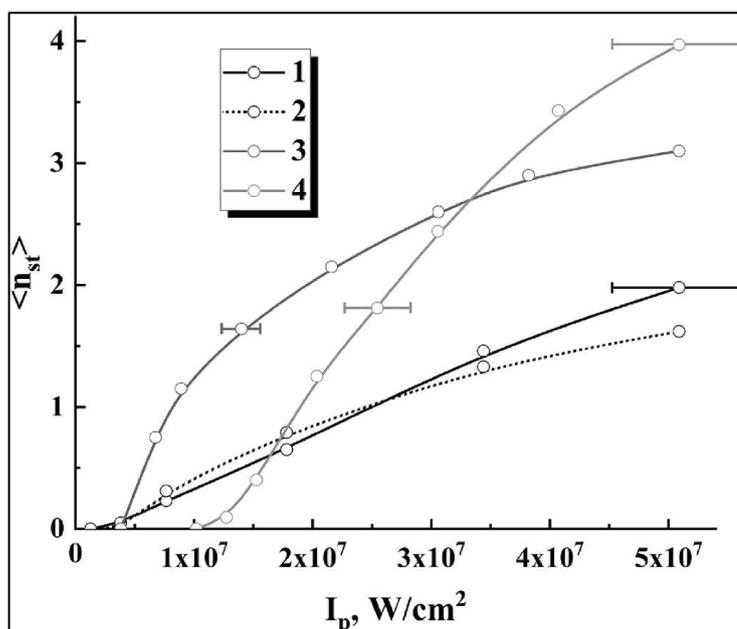


Рисунок 4.18. Зависимость среднего числа актов вынужденного излучения $\langle n_{st} \rangle$ от интенсивности накачки для исследованных систем; (1) – слои частиц анатаза, насыщенные РБЖ; (2) – насыщенные РБЖ слои частиц анатаза-рутила; (3) – насыщенные DCM слои частиц анатаза-рутила; (4) – подвески DCM.

Видно, что для всех систем наблюдается тенденция к насыщению $\langle n_{st} \rangle$ при высоких интенсивностях накачки. Наиболее ярко насыщение выражено для слоёв с DCM (кривая 3), что связано с минимальной транспортной длиной в этих образцах и, соответственно, наибольшим средним временем жизни фотонов в среде. Системы на основе DCM в целом характеризуются более высокими значениями $\langle n_{st} \rangle$ при одинаковых уровнях накачки выше порога по сравнению с системами на основе РБЖ. Это объясняется большей вероятностью для спонтанного фотона индуцировать вынужденное излучение из-за более высокого сечения вынужденного излучения молекул DCM. Для суспензии DCM (кривая 4) значения $\langle n_{st} \rangle$ ниже, что обусловлено большими транспортными длинами (меньшим рассеянием) и, как следствие, меньшим временем пребывания фотонов в активной области.

Полученные зависимости $\langle n_{st} \rangle(I_p)$ и восстановленные контуры $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ служат основой для детального анализа особенностей усиления флуоресценции в исследованных системах, который будет проведён в следующем разделе.

4.8 Особенности усиления флуоресценции

Используя методику, подробно описанную в разделе 4.7, были восстановлены спектральные формы спектрального фактора усиления флуоресценции $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ для всех исследованных систем на основе РБЖ и DCM. Напомним, что процедура восстановления базируется на уравнениях (4.17)–(4.23) и использует набор экспериментальных спектров, полученных при различных интенсивностях накачки. Универсальность полученных контуров $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ (рис. 4.17, в, г) подтверждает справедливость исходного предположения модели о независимости условных вероятностей вынужденного излучения от интенсивности накачки.

На рисунке 4.19 представлены восстановленные контуры $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ в сопоставлении с распределениями плотности вероятности спонтанного излучения $p_{sp}(\lambda)$, рассчитанными по формуле (4.17) для режима малых интенсивностей накачки. Анализ этих данных позволяет выявить влияние структурных и оптических свойств рассеивающих матриц на характеристики усиления.

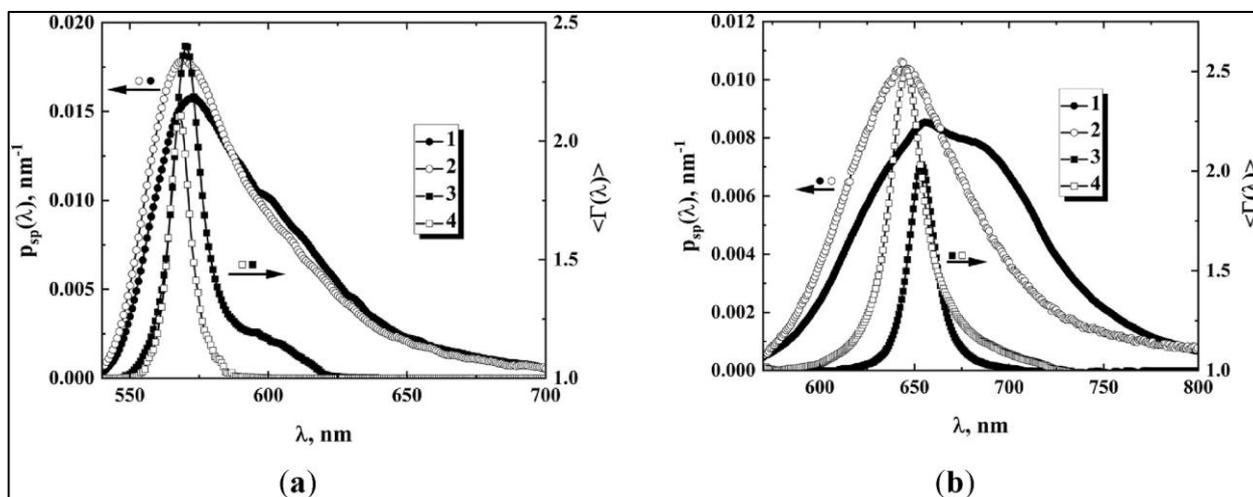


Рисунок 4.19 Восстановленные значения спектрального фактора усиления флуоресценции $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ (1, 2) и распределения плотности вероятности $p_{sp}(\lambda)$ (3, 4) для исследованных систем. а) системы на основе РБЖ (тип 1–1, 3; тип 2–2, 4); (б) система на основе DCM (тип 2–2, 4; подвеска – 1, 3).

В случае слоёв, насыщенных РБЖ (рис. 4.19, а), переход от «крупнозернистой» матрицы типа 2 (размер частиц ≤ 100 нм) к «мелкозернистой» матрице типа 1 (размер частиц < 25 нм) приводит к заметным изменениям формы

$\langle \Gamma(\lambda) \rangle$. Наблюдается небольшой (~ 2.4 нм) красный сдвиг максимума фактора усиления и его уширение в длинноволновую область (до ~ 630 нм). Эти изменения коррелируют с соответствующими изменениями формы спонтанного спектра $p_{sp}(\lambda)$: для «мелкозернистой» матрицы спонтанный спектр также несколько уширен и сдвинут в красную область. Такая корреляция указывает на то, что матрица рассеяния оказывает влияние не только на транспорт излучения, но и на микроскопические эмиссионные характеристики молекул красителя.

Для систем на основе DCM (рис. 4.19, б) наблюдаемые эффекты выражены значительно сильнее. Переход от слоя типа 2 (плотнупакованные частицы анатаз-рутила) к суспензии кристаллитов DCM сопровождается драматическим изменением формы $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$: максимум фактора усиления смещается в красную область примерно на 8.4 нм, а его величина падает с ~ 2.5 до ~ 2.0 . Одновременно происходит сужение контура $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$: ширина на полувысоте уменьшается с ~ 21 нм до ~ 17 нм. Спонтанный спектр $p_{sp}(\lambda)$ для суспензии также демонстрирует красный сдвиг, хотя и менее выраженный.

Наблюдаемые изменения $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ и $p_{sp}(\lambda)$ могут быть качественно интерпретированы в рамках представлений о взаимодействии возбуждённых молекул красителя с поверхностью рассеивающей матрицы. В случае РБЖ-насыщенных слоёв «мелкозернистая» матрица (тип 1) характеризуется существенно большей удельной поверхностью по сравнению с «крупнозернистой» (тип 2). Грубые оценки, основанные на объёмных данных, указывают на различие в удельной поверхности как минимум в 2–3 раза. Большая удельная поверхность означает более высокую вероятность взаимодействия возбуждённых молекул красителя с твёрдой фазой (частицами TiO_2). Это взаимодействие может приводить к безызлучательной передаче энергии электронного возбуждения от молекулы красителя к матрице, а также к изменению колебательной релаксации внутри возбуждённого электронного состояния. Интенсификация такого энергообмена с увеличением удельной поверхности должна приводить к перераспределению населённости по колебательным подуровням во всём ансамбле возбуждённых молекул. Предположительно, именно это проявляется в появлении

длинноволнового «хвоста» у $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ и некотором уширении как $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$, так и $p_{sp}(\lambda)$ для «мелкозернистой» матрицы (рис. 4.19, а).

Наиболее ярко эффект взаимодействия с матрицей проявляется для суспензии DCM. Резкое уменьшение пикового значения и сужение контура $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ по сравнению со слоем DCM типа 2, вероятно, связано с увеличением вероятности безызлучательного переноса энергии от возбуждённых молекул DCM, находящихся в растворе, к молекулам DCM в составе кристаллитов. Кристаллиты, имеющие значительно больший объём и упорядоченную структуру, могут выступать в роли эффективных стоков энергии, «обедняя» возбуждённое состояние молекул в растворе. Заметный красный сдвиг $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ (~ 8.4 нм), как и в случае РБЖ, может быть связан с перераспределением энергии по колебательным подуровням, обусловленным взаимодействием красителя с поверхностью кристаллитов.

Вернёмся к анализу зависимостей $\langle n_{st} \rangle(I_p)$, представленных на рисунке 4.18. Напомним, что эти зависимости были получены путём масштабирования восстановленного контура $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ в соответствии с уравнением (4.19) и последующей оценкой параметра $\langle n_{st} \rangle$ для каждой интенсивности накачки. Системы на основе DCM характеризуются более высокими значениями $\langle n_{st} \rangle$ при одинаковых уровнях накачки выше порога по сравнению с системами на основе РБЖ. Это можно объяснить с точки зрения вероятности вовлечения спонтанно излученного фотона в последовательность актов вынужденного излучения.

Оценки отношения ширин спектральных контуров $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ и $p_{sp}(\lambda)$ дают значения порядка ~ 0.19 – 0.21 для РБЖ-систем и ~ 0.28 для слоя DCM типа 2. Более высокое значение этого отношения для DCM означает, что спектральная область, где усиление эффективно, лучше согласована со спектром спонтанного излучения. Следовательно, для фотона, спонтанно излученного в максимуме полосы, вероятность индуцировать вынужденное излучение (и, соответственно, участвовать в формировании каскада) в случае DCM оказывается выше. Это и приводит к росту $\langle n_{st} \rangle$.

Для суспензии DCM, несмотря на высокое сечение вынужденного излучения молекул DCM, реализуется иная ситуация. Отношение ширин $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ и $p_{sp}(\lambda)$ для неё составляет всего ~ 0.16 , что даже ниже, чем для РБЖ-систем. Это означает, что спектральное согласование полосы усиления со спонтанным спектром в суспензии наихудшее среди всех исследованных систем. Однако $\langle n_{st} \rangle$ для суспензии DCM (кривая 4 на рис. 4.18) при высоких накачках всё же превышает значения для РБЖ-систем. Этот, на первый взгляд, парадоксальный факт объясняется конкурирующим влиянием другого фактора – транспортной длины. В суспензии DCM транспортная длина распространения флуоресценции l_f^* во много раз (не менее чем в 30 раз) превышает таковую для слоёв (≈ 90 мкм против 1–3 мкм). Это приводит к значительному увеличению среднего пути распространения фотонов в среде $\langle s \rangle$ и, как следствие, к росту числа возможных актов взаимодействия с возбуждёнными центрами, несмотря на худшее спектральное согласование. Таким образом, итоговое значение $\langle n_{st} \rangle$ определяется балансом между спектральными свойствами (отношение ширин контуров $\Gamma(\lambda)$ и $p_{sp}(\lambda)$) и транспортными характеристиками (величина $\langle s \rangle$).

Проведённый анализ показывает, что фактор усиления $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ является высокочувствительным индикатором, отражающим не только спектральную зависимость сечения вынужденного излучения, но и влияние рассеивающей матрицы на микроскопические процессы в ансамбле возбуждённых молекул. Изменения формы $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ коррелируют с изменением удельной поверхности матрицы и с переходом от растворённого состояния красителя к частично кристаллическому. Это открывает перспективы для использования восстановленных контуров $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ в качестве диагностического параметра при исследовании наноструктурированных флуоресцирующих материалов.

4.9 Краткие выводы по главе

Совокупность полученных в данной главе экспериментальных и теоретических результатов позволяет сформулировать ряд ключевых выводов,

касающихся фундаментальных ограничений усиления флуоресценции в случайно-неоднородных средах с лазерной накачкой.

Экспериментально установлено, что при увеличении интенсивности лазерной накачки спектральное сужение флуоресцентного отклика исследованных модельных систем (слоёв и суспензий на основе наночастиц TiO_2 с красителями РБЖ и DCM) выходит на насыщение. Значения фактора улучшения спектрального качества Q_{sp} в насыщенном состоянии составляют $\approx 0.12\text{--}0.15$ для различных систем, что соответствует сужению спектра в 7–10 раз. Дальнейший рост интенсивности накачки вплоть до порога радиационного повреждения образцов не приводит к существенному изменению ширины спектра, несмотря на продолжающийся рост интегральной интенсивности флуоресценции.

Показано, что наблюдаемое насыщение спектральных характеристик может быть интерпретировано в рамках кинетической модели, учитывающей зернистую (спекл-модулированную) структуру поля накачки. Ключевым параметром модели является сечение радиационных потерь локальных спекл-ассоциированных эмиттеров σ_{rad} . В стационарном режиме при высоких интенсивностях накачки относительная населённость возбуждённого состояния в локальном эмиттере стремится к предельному значению, $f_{ext} = \sigma_{rad} / \langle \sigma_{st} \rangle_\lambda$ определяемому конкуренцией процессов вынужденного излучения и радиационных потерь.

С использованием вероятностной модели усиления флуоресценции, базирующейся на статистике путей распространения фотонов в случайно-неоднородной среде, установлена связь между фактором спектрального качества Q_{sp} и параметрами среды. Модель описывает эволюцию спектра через универсальный спектральный фактор усиления $\Gamma(\lambda)$ и среднее число актов вынужденного излучения $\langle n_{st} \rangle$, что подтверждается коллинеарностью экспериментальных кривых $\ln(p(\lambda)/p_{sp}(\lambda))$ для различных интенсивностей накачки.

Показано, что при высоких интенсивностях накачки длина усиления l_{st} стремится к предельному минимальному значению $l_{st,ext} = \langle d_{em} \rangle / K_{rad}$, которое не зависит от эмиссионных свойств флуорофора и определяется

исключительно характерным размером локальных эмиттеров $\langle d_{em} \rangle$ и коэффициентом радиационного обмена K_{rad} между ними. Для исследованных систем оценка даёт $l_{st,ext} \approx 20-30$ мкм, что хорошо согласуется с теоретическими ожиданиями.

Экспериментальная верификация модели на двумерных картах состояний Q_{sp} в координатах (l^*, l_{st}) подтвердила, что насыщение спектрального качества соответствует выходу системы на предельные значения $l_{st,ext}$. При этом для систем с малыми транспортными длинами ($l^* \lesssim 100$ мкм) насыщение достигается при более низких интенсивностях накачки, что обусловлено увеличением среднего времени пребывания фотонов в активной среде.

Разработан и применён метод восстановления спектрального фактора усиления флуоресценции $\Gamma(\lambda)$ из набора экспериментальных спектров, полученных при различных интенсивностях накачки. Метод базируется на соотношениях (4.17)–(4.23) и использует свойство коллинеарности логарифмических отношений плотностей вероятности. Показано, что восстановленные контуры $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ являются универсальными для каждой исследованной системы и демонстрируют высокую чувствительность к морфологическим особенностям рассеивающей матрицы.

Анализ восстановленных контуров $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ выявил их корреляцию с удельной поверхностью матрицы и с переходом от растворённого состояния красителя к частично кристаллическому. Изменения формы $\langle \Gamma(\lambda) \rangle$ (сдвиг максимума, уширение, изменение амплитуды) связываются с интенсификацией безызлучательного переноса энергии от возбуждённых молекул к поверхности твёрдой фазы и перераспределением населённости по колебательным подуровням.

Установлено, что зависимости среднего числа актов вынужденного излучения $\langle n_{st} \rangle$ от интенсивности накачки (рис. 4.18) демонстрируют тенденцию к насыщению для всех исследованных систем. Предельные значения $\langle n_{st} \rangle$ лежат в диапазоне от 1.5 до 4, что указывает на относительно небольшое число актов усиления, реализующихся в случайно-неоднородных средах даже в режиме развитой генерации. Системы на основе DCM характеризуются более высокими значениями $\langle n_{st} \rangle$ по сравнению с РБЖ-системами, что обусловлено большим

сечением вынужденного излучения молекул DCM и, в случае суспензий, большими транспортными длинами.

Показано, что радиационный обмен между локальными эмиттерами играет ключевую роль в формировании стимулированной компоненты флуоресцентного отклика. Несмотря на то, что даже в насыщенном состоянии длина усиления $l_{st,ext}$ многократно превышает размер отдельного эмиттера, именно обмен излучением между эмиттерами обеспечивает возможность последовательного усиления при миграции фотонов в среде.

Рассмотренная в главе вероятностная модель, сочетающая дискретное описание локальных эмиттеров со статистикой путей распространения излучения, адекватно описывает эволюцию спектров флуоресценции при увеличении интенсивности накачки и позволяет объяснить наблюдаемое в экспериментах насыщение спектрального качества. Модель устанавливает мост между микроскопическими параметрами (сечения радиационных потерь, размер эмиттеров) и макроскопическими характеристиками (транспортная длина, длина усиления), что открывает перспективы для дальнейшего развития методов флуоресцентной диагностики случайно-неоднородных сред.

Полученные результаты могут быть использованы в качестве физической основы для разработки новых подходов к интерпретации данных лазерной спектроскопии наноструктурированных флуоресцирующих материалов и биологических тканей, а также для создания низкопороговых источников излучения с контролируемыми спектральными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных в диссертационной работе экспериментальных и теоретических исследований установлены и интерпретированы новые эффекты при взаимодействии лазерного и широкополосного оптического излучения с дисперсными системами на основе полупроводниковых наночастиц. К их числу относятся:

– эффект, обусловленный распространением части диффузных составляющих флуоресцентного поля вдоль слоев на значительные расстояния, существенно превышающие как толщину слоев, так и размер области накачки. Необходимым условием проявления этого эффекта являются сопоставимые значения характерной длины распространения излучения в слое в отсутствие усиления и характерной длины усиления, определяемой концентрацией молекул флуорофора в слое и эффективным сечением флуоресценции.

– радиационный обмен между локальными стохастическими эмиттерами флуоресцентного излучения, рассмотренный в рамках представлений о локализации флуоресцентного излучения в случайно-неоднородных средах вследствие спекл-модуляции накачивающего лазерного излучения, является одним из ключевых факторов, контролирующих флуоресцентный отклик системы при возрастании интенсивности накачки.

– влияние сечения радиационных потерь и сечения вынужденного излучения молекул флуорофора.

– рассмотрено ограничение усиления стимулированной флуоресценции (и, соответственно, коэффициента спектрального качества излучаемого излучения) при лазерной накачке флуоресцентных случайных сред.

Обсуждаемая концепция возбуждения флуоресценции в случайном ансамбле некоррелированных локальных излучателей при внешней лазерной накачке относится к классу дискретных моделей переноса излучения. В то же время, при описании переноса и усиления флуоресценции в накачиваемых случайно-неоднородных средах некоторые исследователи прибегают к диффузионному приближению теории переноса излучения («концепция непрерывности»), не

учитывающему локальные зернистые структуру поля накачки (и, соответственно, отклика флуоресценции). Представляется полезным «построить мост» между этими двумя подходами с точки зрения установления связи между параметрами ансамбля локальных эмиттеров и параметрами накачиваемой случайной среды, введенной в рамках диффузионного приближения. Этими параметрами являются, с одной стороны, среднее сечение радиационных потерь локальных излучателей, коэффициент радиационного обмена и т.д., а также коэффициент диффузии света, приведенный коэффициент рассеяния и т.д., с другой стороны. Этот момент рассматривается как тема для дальнейшего изучения.

Полученные результаты могут быть использованы в качестве физической основы при разработке новых подходов к лазерному зондированию случайно-неоднородных сред в части интерпретации получаемых экспериментальных данных.

Список используемых источников

- 1) Wiersma, D. S. The physics and applications of random lasers / D. S. Wiersma // *Nature Physics*. – 2008. – Vol. 4, No. 5. – P. 359–367.
- 2) Летохов В. С. Генерация света рассеивающей средой с отрицательным резонансным поглощением // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1968. Т. 53. № 4(10). С. 1442–1449.
- 3) Lagendijk A. van Soest G., Beta factor in a random laser // *Physical Review E*. 2002. Vol. 65. No. 4. Art. no. 047601. DOI: 10.1103/PhysRevE.65.047601.
- 4) Lawandy, N. M. Laser action in strongly scattering media / N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, E. Sauvain // *Nature*. – 1994. – Vol. 368, No. 6470. – P. 436–438.
- 5) Маркушев В. М., Золин В. Ф., Брискина Ч. М. Люминесценция и стимулированное излучение неодима в порошках молибдата натрия-лантана // *Квантовая электроника*. 1986. Т. 13. № 2. С. 444–445].
- 6) Noginov M. A., Novak J., Grigsby D., Zhu G., Bahoura M. Optimizing the performance of random lasers // *Optics Express*. 2005. Vol. 13. No. 22. P. 8829–8836.
- 7) Wiersma D. S., Lagendijk A. Light diffusion with gain and random lasers // *Physical Review E*. 1996. Vol. 54. No. 4. P. 4256–4265.
- 8) Zimnyakov D. A., Volchkov S. S., Kochkurov L. A., Kochubey V. I., Melnikov A. G., Melnikov G. V. Hyperspectral speckleometry of random lasing in a dye-doped polymer film with ZnO nanoparticles // *Optics Express*. 2021. Vol. 29. No. 2. P. 2309–2324.
- 9) Gayathri K., Karthick R., Suresh Kumar P., et al. Biomedical Applications of Random Lasing // *Lasers in Medical Science*. 2023. Vol. 38. Art. no. 223. DOI: 10.1007/s10103-023-03888-x.
- 10) Chen R., Xiong Q., Tong F., et al. Properties and Applications of Random Lasers as Emerging Light Sources and Optical Sensors: A Review // *IEEE Sensors Journal*. 2022. Vol. 22. No. 18. P. 17311–17324. DOI: 10.1109/JSEN.2022.3199684.

- 11) Leuzzi L., De S. L., Di D. M., et al. A new class of optical sensors: a random laser based device // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. Art. no. 35225. DOI: 10.1038/srep35225.
- 12) Roy S., Mondal A., Yadav V., et al. Graphene–Perovskite-based ultrasensitive random laser // *Advanced Optical Materials*. 2018. Vol. 6. No. 14. Art. no. 1800382.
- 13) Hong Y., Kao T. S. Room-temperature random lasing of metal-halide perovskites with low-threshold and high-reliability // *Nanoscale Advances*. 2020. Vol. 2. No. 12. P. 5833–5840. DOI: 10.1039/d0na00794c.
- 14) Woli Y., Hoang T. B. Observation of plasmon-enhanced random lasing in hybrid perovskite films with silver nanocube scattering centers // *Optical Materials Express*. 2025. Vol. 15. No. 1. P. 128–136.
- 15) Ishimaru, A. Wave propagation and scattering in random media / A. Ishimaru. – New York : Academic Press, 1978. – 572 p.
- 16) van de Hulst, H. C. Light scattering by small particles / H. C. van de Hulst. – New York : Dover Publications, 1981. – 496 p.
- 17) Tuchin, V. V. Tissue optics: light scattering methods and instruments for medical diagnosis / V. V. Tuchin. – 3rd ed. – Bellingham : SPIE Press, 2015. – 934 p.
- 18) Wiersma, D. S. Disordered photonics / D. S. Wiersma // *Nature Photonics*. – 2013. – Vol. 7, No. 3. – P. 188–196.
- 19) Cao, H. Review on the latest developments in random lasers with coherent feedback / H. Cao // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. – 2005. – Vol. 38, No. 49. – P. 10497–10535.
- 20) Bohren, C. F. Absorption and scattering of light by small particles / C. F. Bohren, D. R. Huffman. – New York : John Wiley & Sons, 2008. – 544 p.
- 21) Wang, L. V. Biomedical optics: principles and imaging / L. V. Wang, H. I. Wu. – New York : John Wiley & Sons, 2007. – 384 p.
- 22) Akkermans, E. Mesoscopic physics of electrons and photons / E. Akkermans, G. Montambaux. – Cambridge : Cambridge University Press, 2007. – 608 p.

- 23) Cao, H. Random laser action in semiconductor powder / H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, R. P. H. Chang // *Physical Review Letters*. – 1999. – Vol. 82, No. 11. – P. 2278–2281.
- 24) Anderson, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices / P. W. Anderson // *Physical Review*. – 1958. – Vol. 109, No. 5. – P. 1492–1505.
- 25) John, S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices / S. John // *Physical Review Letters*. – 1987. – Vol. 58, No. 23. – P. 2486–2489.
- 26) Lagendijk, A. Fifty years of Anderson localization / A. Lagendijk, B. van Tiggelen, D. S. Wiersma // *Physics Today*. – 2009. – Vol. 62, No. 8. – P. 24–29.
- 27) Purcell, E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies / E. M. Purcell // *Physical Review*. – 1946. – Vol. 69. – P. 681.
- 28) Cao, H. Random lasers with coherent feedback / H. Cao, J. Y. Xu, Y. Ling, A. L. Burin, E. W. Seeling, X. Liu, R. P. H. Chang // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. – 2003. – Vol. 9, No. 1. – P. 111–119.
- 29) Noginov, M. A. *Solid-state random lasers* / M. A. Noginov. – New York : Springer, 2005. – 238 p.
- 30) Boyd, R. W. *Nonlinear optics* / R. W. Boyd. – 4th ed. – New York : Academic Press, 2020. – 640 p.
- 31) Denk, W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy / W. Denk, J. H. Strickler, W. W. Webb // *Science*. – 1990. – Vol. 248, No. 4951. – P. 73–76.
- 32) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy* / J. R. Lakowicz. – 3rd ed. – New York : Springer, 2006. – 954 p.
- 33) Andrews, D. L. Virtual photons, dipole fields and energy transfer: a quantum electrodynamical approach / D. L. Andrews, D. S. Bradshaw // *European Journal of Physics*. – 2004. – Vol. 25, No. 6. – P. 845–858.
- 34) Siegman, A. E. *Lasers* / A. E. Siegman. – Mill Valley : University Science Books, 1986. – 1283 p.
- 35) Wiersma, D. S. A temperature-tunable random laser / D. S. Wiersma, S. Cavalieri // *Nature*. – 2001. – Vol. 414, No. 6865. – P. 708–709.

- 36) Wang, L. MCML—Monte Carlo modeling of light transport in multi-layered tissues / L. Wang, S. L. Jacques, L. Zheng // *Computer Methods and Programs in Biomedicine*. – 1995. – Vol. 47, No. 2. – P. 131–146.
- 37) Prahl, S. A. A Monte Carlo model of light propagation in tissue / S. A. Prahl, M. Keijzer, S. L. Jacques, A. J. Welch // *SPIE Proceedings*. – 1989. – Vol. 10305. – P. 102–111.
- 38) Lü, Q. Recent advances in random lasers based on organic materials / Q. Lü, J. Guo, H. Wang, X. Jiang // *Nanophotonics*. – 2021. – Vol. 10, No. 14. – P. 3573–3594.
- 39) Cao, H. Lasing in random media / H. Cao // *Waves in Random Media*. – 2003. – Vol. 13, No. 3. – P. R1–R39.
- 40) Gottardo, S. Quasi-two-dimensional diffusive random laser action / S. Gottardo, S. Cavalieri, O. Yaroshchuk, D. S. Wiersma // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 93, No. 26. – 263901.
- 41) O'Leary, M. A. Refraction of diffuse photon density waves / M. A. O'Leary, D. A. Boas, B. Chance, A. G. Yodh // *Physical Review Letters*. – 1992. – Vol. 69, No. 18. – P. 2658–2661.
- 42) Redding, B. Speckle-free laser imaging using random laser illumination / B. Redding, M. A. Choma, H. Cao // *Nature Photonics*. – 2012. – Vol. 6, No. 6. – P. 355–359.
- 43) Boppart, S. A. Optical probes and techniques for molecular contrast enhancement in coherence imaging / S. A. Boppart, A. L. Oldenburg, C. Xu, D. L. Marks // *Journal of Biomedical Optics*. – 2005. – Vol. 10, No. 4. – 041208.
- 44) Sapienza, R. Determining random lasing action / R. Sapienza // *Nature Reviews Physics*. – 2019. – Vol. 1, No. 11. – P. 690–695.
- 45) Liew, S. F. Broadband multimode fiber spectrometer / S. F. Liew, B. Redding, M. A. Choma, H. Cao // *Optics Letters*. – 2016. – Vol. 41, No. 9. – P. 2029–2032.
- 46) Patterson, M. S. Mathematical model for time-resolved and frequency-domain fluorescence spectroscopy in biological tissues / M. S. Patterson, B. W. Pogue // *Applied Optics*. – 1994. – Vol. 33, No. 10. – P. 1963–1974.

- 47) Durian, D. J. Photon migration at short times and distances in the presence of absorption / D. J. Durian, J. Rudnick // *Journal of the Optical Society of America A*. – 1997. – Vol. 14, No. 1. – P. 235–245.
- 48) O'Leary, M. A. Fluorescence lifetime imaging in turbid media / M. A. O'Leary, D. A. Boas, X. D. Li, B. Chance, A. G. Yodh // *Optics Letters*. – 1996. – Vol. 21, No. 2. – P. 158–160.
- 49) Hutchinson, C. L. Fluorescence lifetime-based sensing in tissues: a computational study / C. L. Hutchinson, J. R. Lakowicz, E. M. Sevick-Muraca // *Biophysical Journal*. – 1995. – Vol. 68, No. 4. – P. 1574–1582.
- 50) Dainty, J. C., ed. *Laser speckle and related phenomena* / ed. J. C. Dainty. – Berlin : Springer-Verlag, 2013. – 340 p.
- 51) Sevick-Muraca, E. M. Origin of phosphorescence signals reemitted from tissues / E. M. Sevick-Muraca, C. L. Burch // *Optics Letters*. – 1994. – Vol. 19, No. 23. – P. 1928–1930.
- 52) Duysens, L. N. M. The flattening of the absorption spectrum of suspensions, as compared to that of solutions / L. N. M. Duysens // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 1956. – Vol. 19. – P. 1–12.
- 53) Jacques, S. L. Optical properties of biological tissues: a review / S. L. Jacques // *Physics in Medicine & Biology*. – 2013. – Vol. 58, No. 11. – P. R37–R61.
- 54) Wilson, B. C. Optical reflectance and transmittance of tissues: principles and applications / B. C. Wilson, S. L. Jacques // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1990. – Vol. 26, No. 12. – P. 2186–2199.
- 55) Cubeddu, R. Time-resolved fluorescence imaging in biology and medicine / R. Cubeddu, D. Comelli, C. D'Andrea, P. Taroni, G. Valentini // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2002. – Vol. 35, No. 9. – P. R61–R76.
- 56) Kumar, A. T. Comparison of frequency-domain and time-domain fluorescence lifetime tomography / A. T. Kumar, S. B. Raymond, B. J. Bacskai, D. A. Boas // *Optics Letters*. – 2008. – Vol. 33, No. 5. – P. 470–472.

- 57) Liebert, A. Time-resolved multidistance NIR spectroscopy of the adult head: intracerebral and extracerebral absorption changes / A. Liebert, H. Wabnitz, J. Steinbrink // *Applied Optics*. – 2006. – Vol. 45, No. 27. – P. 7082–7092.
- 58) Niedre, M. J. Early photon tomography allows fluorescence detection of lung carcinomas and disease progression in mice / M. J. Niedre, R. H. de Kleine, E. Aikawa, V. Ntziachristos // *Nature Photonics*. – 2008. – Vol. 2, No. 7. – P. 420–424.
- 59) Boas, D. A. Three dimensional Monte Carlo code for photon migration through complex heterogeneous media including the adult head / D. A. Boas, J. P. Culver, J. J. Stott, A. K. Dunn // *Optics Express*. – 2002. – Vol. 10, No. 3. – P. 159–170.
- 60) Boas, D. A. Scattering and wavelength transduction of diffuse photon density waves / D. A. Boas, M. A. O'Leary, B. Chance, A. G. Yodh // *Physical Review E*. – 1994. – Vol. 47, No. 5. – P. R2999–R3002.
- 61) Yokoyama, H. Rate equation analysis of microcavity lasers / H. Yokoyama, S. D. Brorson // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 66, No. 10. – P. 4801–4805.
- 62) Wiersma, D. S. Localization of light in a disordered medium / D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk, R. Righini // *Nature*. – 1997. – Vol. 390, No. 6661. – P. 671–673.
- 63) Cao, H. Mode repulsion and mode coupling in random lasers / H. Cao, X. Jiang, Y. Ling, J. Y. Xu, C. M. Soukoulis // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 67, No. 16. – P. 161101.
- 64) Beenakker, C. W. J. Thermalization and depopulation of a quantum dot in the strong localization regime / C. W. J. Beenakker // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 57, No. 16. – P. 9663–9667.
- 65) Patra, M. Theory for the β factor in random lasers / M. Patra // *Physical Review E*. – 2003. – Vol. 67, No. 1. – P. 016603.
- 66) Cao, H. Spatial confinement of laser light in active random media / H. Cao, J. Y. Xu, D. Z. Zhang, S. H. Chang, S. T. Ho, E. W. Seelig, X. Liu, R. P. H. Chang // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 84, No. 24. – P. 5584–5587.

- 67) van der Molen, K. L. Spatial extent of random laser modes / K. L. van der Molen, R. W. Tjerkstra, A. P. Mosk, A. Lagendijk // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 98, No. 14. – 143901.
- 68) Gottardo, S. Resonance-driven random lasing / S. Gottardo, R. Sapienza, P. D. García, A. Blanco, D. S. Wiersma, C. López // *Nature Photonics*. – 2008. – Vol. 2, No. 7. – P. 429–432.
- 69) Leonetti, M. The mode-locking transition of random lasers / M. Leonetti, C. Conti, C. López // *Nature Photonics*. – 2011. – Vol. 5, No. 10. – P. 615–617.
- 70) Auzel, F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids / F. Auzel // *Chemical Reviews*. – 2004. – Vol. 104, No. 1. – P. 139–174.
- 71) Gamelin, D. R. Design of luminescent inorganic materials: new photophysical processes studied by optical spectroscopy / D. R. Gamelin, H. U. Güdel // *Accounts of Chemical Research*. – 2001. – Vol. 34, No. 8. – P. 619–628.
- 72) Wang, F. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals / F. Wang, X. Liu // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – Vol. 38, No. 4. – P. 976–989.
- 73) Haase, M. Upconverting nanoparticles / M. Haase, H. Schäfer // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – Vol. 50, No. 26. – P. 5808–5829.
- 74) Pollnau, M. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems / M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, M. P. Hehlen // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 61, No. 5. – P. 3337–3346.
- 75) Vetrone, F. The active-core/active-shell approach: a strategy to enhance the upconversion luminescence in lanthanide-doped nanoparticles / F. Vetrone, R. Naccache, V. Mahalingam, C. G. Morgan, J. A. Capobianco // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – Vol. 19, No. 18. – P. 2924–2929.
- 76) Boyer, J. C. Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺/Yb³⁺ monodisperse nanocrystals / J. C. Boyer, F. Vetrone, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128, No. 23. – P. 7444–7445.

- 77) Zijlstra, P. Spatial phase distribution of random laser modes / P. Zijlstra, K. L. van der Molen, A. P. Mosk // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90, No. 6. – 061101.
- 78) Ivanov, M. Upconversion luminescence in scattering media: Monte Carlo simulation and experiment / M. Ivanov, Y. Li // *Optics Express*. – 2015. – Vol. 23, No. 5. – P. 5796–5806.
- 79) Sapienza, R. Observation of resonant behavior in the energy velocity of diffused light / R. Sapienza, P. D. García, J. Bertolotti, M. D. Martín, Á. Blanco, L. Viña, C. López, D. S. Wiersma // *Physical Review Letters*. – 2007. – Vol. 99, No. 23. – 233902.
- 80) Chen, G. Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics / G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, X. Chen // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114, No. 10. – P. 5161–5214.
- 81) Nadort, A. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties / A. Nadort, J. Zhao, E. M. Goldys // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8, No. 27. – P. 13099–13130.
- 82) Hsu, C. W. Diffusion approximation for upconversion luminescence in turbid media / C. W. Hsu, S. F. Liew // *Journal of Biomedical Optics*. – 2018. – Vol. 23, No. 1. – 015004.
- 83) Zhang, H. Hybrid Monte Carlo rate-equation model for upconversion in scattering media / H. Zhang, Y. Li, M. Ivanov // *Optics Letters*. – 2020. – Vol. 45, No. 8. – P. 2156–2159.
- 84) García-Revilla, S. Random lasing in rare-earth-doped materials / S. García-Revilla, U. R. Rodríguez-Mendoza // *Random Lasers*. – Berlin : Springer, 2013. – P. 215–242.
- 85) Zhou, B. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications / B. Zhou, B. Shi, D. Jin, X. Liu // *Nature Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 10, No. 11. – P. 924–936.
- 86) Li, X. Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progresses and challenges / X. Li, F. Zhang, D. Zhao // *Nano Today*. – 2015. – Vol. 10, No. 3. – P. 315–338.

- 87) Li, D. Random laser based on upconversion nanoparticles / D. Li, J. Zhang // *Optics Letters*. – 2017. – Vol. 42, No. 13. – P. 2523–2526.
- 88) Wang, T. Low-threshold upconversion random laser in disordered media / T. Wang, S. Yu // *Laser & Photonics Reviews*. – 2019. – Vol. 13, No. 5. – 1800321.
- 89) Cao, H. Random lasers: development, features and applications / H. Cao // *Optics & Photonics News*. – 2005. – Vol. 16, No. 1. – P. 24–29.
- 90) Noginov, M. A. Amplified spontaneous emission and random lasing in powdered laser dyes / M. A. Noginov, I. N. Fowlkes, G. Zhu // *Applied Optics*. – 2004. – Vol. 43, No. 16. – P. 3281–3287.
- 91) Peters, K. J. Amplified spontaneous emission in random media / K. J. Peters, A. Lagendijk // *Physical Review E*. – 1998. – Vol. 57, No. 3. – P. 3388–3396.
- 92) Mujumdar, S. Amplified extended modes in random lasers / S. Mujumdar, M. Ricci, R. Torre, D. S. Wiersma // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 93, No. 5. – 053903.
- 93) Türeci, H. E. Strong interactions in multimode random lasers / H. E. Türeci, L. Ge, S. Rotter, A. D. Stone // *Science*. – 2008. – Vol. 320, No. 5876. – P. 643–646.
- 94) John, S. Theory of lasing in a multiple-scattering medium / S. John, G. Pang // *Physical Review A*. – 1996. – Vol. 54, No. 4. – P. 3642–3653.
- 95) Burin, A. L. Random laser in one dimension / A. L. Burin, M. A. Ratner, H. Cao, R. P. H. Chang // *Physical Review Letters*. – 2002. – Vol. 88, No. 9. – 093904.
- 96) Vanneste, C. Selective excitation of localized modes in active random media / C. Vanneste, P. Sebbah // *Physical Review Letters*. – 2001. – Vol. 87, No. 18. – 183903.
- 97) Hackenbroich, G. Random matrix theory of quantum transport and its photonic applications / G. Hackenbroich // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. – 2005. – Vol. 38, No. 49. – P. 10537–10556.
- 98) Störzer, M. Observation of the critical regime near Anderson localization of light / M. Störzer, P. Gross, C. M. Aegerter, G. Maret // *Physical Review Letters*. – 2006. – Vol. 96, No. 6. – 063904.
- 99) Wang, J. Transport through modes in random media / J. Wang, A. Z. Genack // *Nature*. – 2011. – Vol. 471, No. 7338. – P. 345–348.

100) Bachelard, N. Taming random lasers through active spatial control / N. Bachelard, J. Andreasen, P. Sebbah, C. Vanneste // *Nature Physics*. – 2012. – Vol. 8, No. 6. – P. 458–462.

101) Uppu, R. Lévy exponents as universal identifiers of threshold and criticality in random lasers / R. Uppu, S. Mujumdar // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 105, No. 18. – 183901.

102) Lepri, S. Statistical regimes of random laser fluctuations / S. Lepri, S. Cavalieri, G. L. Oppo, D. S. Wiersma // *Physical Review A*. – 2007. – Vol. 75, No. 6. – 063820.

103) Sharma, D. Lévy statistics in random lasers / D. Sharma, V. Balakrishnan // *Journal of Optics*. – 2011. – Vol. 13, No. 8. – 085001.

104) Ghofraniha, N. Experimental evidence of replica symmetry breaking in random lasers / N. Ghofraniha, I. Viola, F. Di Maria, G. Barbarella, G. Gigli, C. Conti // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6, No. 1. – 6058.

105) Gomes, A. S. L. Random lasers: Theory and applications / A. S. L. Gomes, A. L. Moura, C. B. de Araújo, E. P. Raposo // *Progress in Quantum Electronics*. – 2016. – Vol. 49. – P. 1–25.

106) Pierrat, R. Threshold of random lasers in the incoherent transport regime / R. Pierrat, R. Carminati // *Physical Review A*. – 2010. – Vol. 81, No. 6. – 063802.

107) Mujumdar, S. Chaotic behavior of a random laser with stationary pumping / S. Mujumdar, V. Türck, R. Torre, D. S. Wiersma // *Physical Review A*. – 2007. – Vol. 76, No. 3. – 033807.

108) van Soest, G. Dynamics of a random laser above threshold / G. van Soest, F. J. Poelwijk, A. Lagendijk // *Physical Review E*. – 2001. – Vol. 65, No. 4. – 046603.

109) Muskens, O. L. Broadband enhanced backscattering and Anderson localization of light / O. L. Muskens, A. Lagendijk // *Optics Express*. – 2008. – Vol. 16, No. 2. – P. 1222–1231.

110) Froufe-Pérez, L. S. Time-resolved random laser dynamics / L. S. Froufe-Pérez, M. O. Cáceres // *Physical Review E*. – 2006. – Vol. 74, No. 3. – 036602.

- 111) Cao, H. Dynamics of random lasers / H. Cao, Y. Ling, J. Y. Xu, R. P. H. Chang // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2001. – Vol. 18, No. 7. – P. 1001–1009.
- 112) Kaplan, P. D. Geometric constraints for the design of diffusing-wave spectroscopy experiments / P. D. Kaplan, M. H. Kao, A. G. Yodh, D. J. Pine // *Applied Optics*. – 1993. – Vol. 32, No. 21. – P. 3828–3836.
- 113) Иванов, А. П. О спекл-структуре светового поля в дисперсной среде, освещенной лазерным пучком / А. П. Иванов, И. Л. Кацев // *Квантовая электроника*. – 2005. – Т. 35, № 7. – С. 670–674.
- 114) Zimnyakov, D. A. Saturated emission states in fluorescent nanostructured media: the role of competition between the stimulated emission and radiation losses in the local emitters of fluorescence / D. A. Zimnyakov, S. S. Volchkov, L. A. Kochkurov, A. F. Dorogov // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, No. 14. – 2450.
- 115) Zimnyakov, D. A. On the minimum length of fluorescence enhancement upon laser pumping of randomly inhomogeneous media / D. A. Zimnyakov, S. S. Volchkov, L. A. Kochkurov, A. F. Dorogov // *JETP Letters*. – 2022. – Vol. 116, No. 2. – P. 71–76.
- 116) Welch, A. J., ed. Optical-thermal response of laser-irradiated tissue / ed. A. J. Welch, M. J. C. van Gemert. – 2nd ed. – New York : Springer, 2011. – 954 p.
- 117) Wang, L. V. Photoacoustic tomography: in vivo imaging from organelles to organs / L. V. Wang, S. Hu // *Science*. – 2012. – Vol. 335, No. 6075. – P. 1458–1462.
- 118) Ntziachristos, V. Going deeper than microscopy: the optical imaging frontier in biology / V. Ntziachristos // *Nature Methods*. – 2010. – Vol. 7, No. 8. – P. 603–614.
- 119) Arridge, S. R. Optical tomography: forward and inverse problems / S. R. Arridge, J. C. Schotland // *Inverse Problems*. – 2009. – Vol. 25, No. 12. – 123010.
- 120) Pine D.J., Weitz D.A., Chaikin P.M., Herbolzheimer E. // *Physical Review Letters*. – 1988. – Vol. 60, No. 12. – P. 1134–1137.
- 121) Yodh A., Chance B. // *Physics Today*. – 1995. – Vol. 48, No. 3. – P. 34–40.
- 122) Durduran T., Choe R., Baker W.B., Yodh A.G. // *Reports on Progress in Physics*. – 2010. – Vol. 73, No. 7. – 076701.

- 123) Ghulinyan M., Pavesi L., eds. *Light Localisation and Lasing: Random and Quasi-Random Photonic Structures*. – Cambridge : Cambridge University Press, 2015. – 380 p.
- 124) Kim Y.L., Liu Y., Turzhitsky V.M., Roy H.K., Wali R.K., Backman V. // *Optics Letters*. – 2004. – Vol. 29, No. 16. – P. 1906–1908.
- 125) Zimnyakov D.A., Yuvchenko S.A., Pavlova M.V., Alonova M.V. // *Optics Express*. – 2017. – Vol. 25, No. 12. – P. 13953–13966.
- 126) Zimnyakov D.A., Isaeva A.A., Isaeva E.A., Volchkov S.S. // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10, No. 5. – 1629.
- 127) Busch K., Soukoulis C.M., Economou E.N. // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50, No. 1. – P. 93–98.
- 128) Zimnyakov D.A., Pravdin A.B., Kuznetsova L.V. et al. // *Journal of the Optical Society of America A*. – 2007. – Vol. 24, No. 3. – P. 711–718.
- 129) Aull B.F., Janssen H.P. // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. – 1982. – Vol. QE-18, No. 5. – P. 925–930.
- 130) Zhu G., Small C.E., Noginov M.A. // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2007. – Vol. 24, No. 9. – P. 2129–2134.
- 131) Noginov M.A., Zhu G., Bahoura M. et al. // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74, No. 18. – 184203.
- 132) Leupacher W., Penzkofer A. // *Applied Optics*. – 1984. – Vol. 23, No. 10. – P. 1554–1558.
- 133) Gökbulut B., Inci M.N. // *Optics Express*. – 2019. – Vol. 27, No. 11. – P. 15996–16005.
- 134) Зимняков Д.А., Сина Д.С., Ювченко С.А. и др. // *Квантовая электроника*. – 2014. – Т. 44, № 1. – С. 59–65.
- 135) Любимов В.В. // *Оптика и спектроскопия*. – 1996. – Т. 80, № 4. – С. 687–692.
- 136) John S. // *Physical Review Letters*. – 1984. – Vol. 53, No. 23. – P. 2169–2172.
- 137) John S. // *Physics Today*. – 1991. – Vol. 44, No. 5. – P. 32–40.

138) Zimnyakov D. A., Volchkov S. S., Kochkurov L. A., Kochubey V. I., Melnikov A. G., Melnikov G. V. Speckle patterning of a pumping laser light as a limiting factor for stimulated fluorescence emission in dense random media // *Optics Express*. – 2021. – Vol. 29, No. 2. – P. 2309–2331. – DOI: 10.1364/OE.415566.

139) Van Soest G., Poelwijk F. J., Sprik R., Lagendijk A. Dynamics of a random laser above threshold // *Physical Review Letters*. – 2001. – Vol. 86, No. 7. – P. 1522–1525. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.1522.

140) García-Revilla S., Fernández J., Illarramendi M. A., García-Ramiro B., Balda R., Cui H., Zayat M., Levy D. Ultrafast random laser emission in a dye-doped silica gel powder // *Optics Express*. – 2008. – Vol. 16, No. 16. – P. 12251–12263. – DOI: 10.1364/OE.16.012251.

141) Zimnyakov D. A., Sinichkin Yu. P., Zakharov P. V., Agafonov D. N. Residual polarization of non-coherently backscattered linearly polarized light: The influence of the anisotropy parameter of the scattering medium. *Waves in Random Media*, 2001, vol. 11, pp. 395–412. DOI: 10.1088/0959-7174/11/4/303