

УДК 535.375.55

РАЗРЕШЕНИЕ СТРУКТУР ШИРОКИХ ПОЛОС КР АЦЕТОНА И БЕНЗОЛА В ОБЛАСТИ 3000 см⁻¹ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО КАРС

Бункин А. Ф., Галустьян А. С., Жуманов Х. А., Мальцев Д. В., Сурский К. О.

Методом поляризационной КАРС получены панорамные спектры валентных С—Н-колебаний бензола и ацетона в области 3000 см⁻¹. Более высокие — спектральное разрешение и чувствительность использованного метода по сравнению со спонтанным — КР позволяют определить спектроскопические параметры перекрывающихся линий.

Существует ряд жидкостей, для которых спектры спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) имеют вид широких полос, образованных сильно уширенными и перекрывающимися линиями. Наиболее характерным представителем из них является вода — объект чрезвычайно интересный как с чисто физической стороны [1], так и с точки зрения прикладных задач [2]. Здесь имеется в виду полоса валентных колебаний О—Н-связи, которая в спектрах СКР лежит в диапазоне 3000—4000 см⁻¹ и имеет сложную форму контура. Аналогичные спектры СКР наблюдаются в ряде органических растворителей, в том числе и в таких широко распространенных, как ацетон и бензол [3]. Здесь речь идет о валентных колебаниях С—Н-связей, для которых комбинационные резонансы лежат в области 3000 см⁻¹. Хотя в данном случае задача разрешения структур полос КР проще, чем в воде, тем не менее она представляет большой спектроскопический интерес, поскольку в спектре СКР ацетона, например, надежно регистрируется только сильная линия 2923 см⁻¹, а слабые линии 2968 и 3005 см⁻¹ наблюдаются на фоне суммарного контура в виде небольших пиков, сравнимых с шумами. Аналогичная ситуация имеет место и в спектре СКР бензола в области 3000 см⁻¹, где две сильные широкие линии 3047 и 3062 см⁻¹ сливаются в один контур несимметричной формы.

Ясно, что в приведенных примерах задача изучения контуров отдельных компонент полосы, определения их ширины и степеней деполяризации в СКР довольно сложна. Таким образом, представляет интерес разработка единой методики, позволяющей решать описанные задачи. В настоящей работе приводятся результаты исследования полос комбинационного рассеяния ацетона и бензола в области отстроек 3000 см⁻¹ методом поляризационной КАРС.

Поскольку измеряемый в КАРС антистоксов сигнал пропорционален квадрату модуля кубической восприимчивости среды, то в спектре отдельные линии проявляются в виде интерференции, а не аддитивного наложения, как в спектре СКР. Кроме того, в поляризационной КАРС существует возможность активного формирования наблюдаемого спектра путем изменения поляризационных условий. Получаемая таким образом совокупность спектров несет в себе более полную информацию, чем спектр СКР. Это преимущество метода проявляется именно в задачах, связанных с разрешением наложившихся линий [4-6]. В наших экспериментах генерация волны на антистоксовой частоте ω_a осуществлялась по вырожденной схеме: $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$, где волной ω_1 служила вторая гармоника YAG-лазера, работающего в режиме генерации гигантского импульса, а в качестве ω_2 использовалось излучение лазера на красителе с плавной перестройкой длины волны и с накачкой второй гармоникой YAG-лазера. Угол между ортами линейной поляризации e_1, e_2 волн ω_1, ω_2 составлял $\varphi = \hat{e}_1 e_2 = 60^\circ$. В антисток-

сов луч вносилась призма Глана—Томсона. В эксперименте измерялось отношение амплитуды сигнала, пропущенного призмой Глана — I_{\parallel} , к выведенному из нее под углом 90° — I_{\perp} . В этом случае, вводя обозначения: $\chi_{1111}^{(3)}$ — кубическая восприимчивость среды, $\chi_{1111}^{(3)NR}$ — нерезонансная часть, $\bar{\chi}_{1111}^{(3)R}$ — пиковое

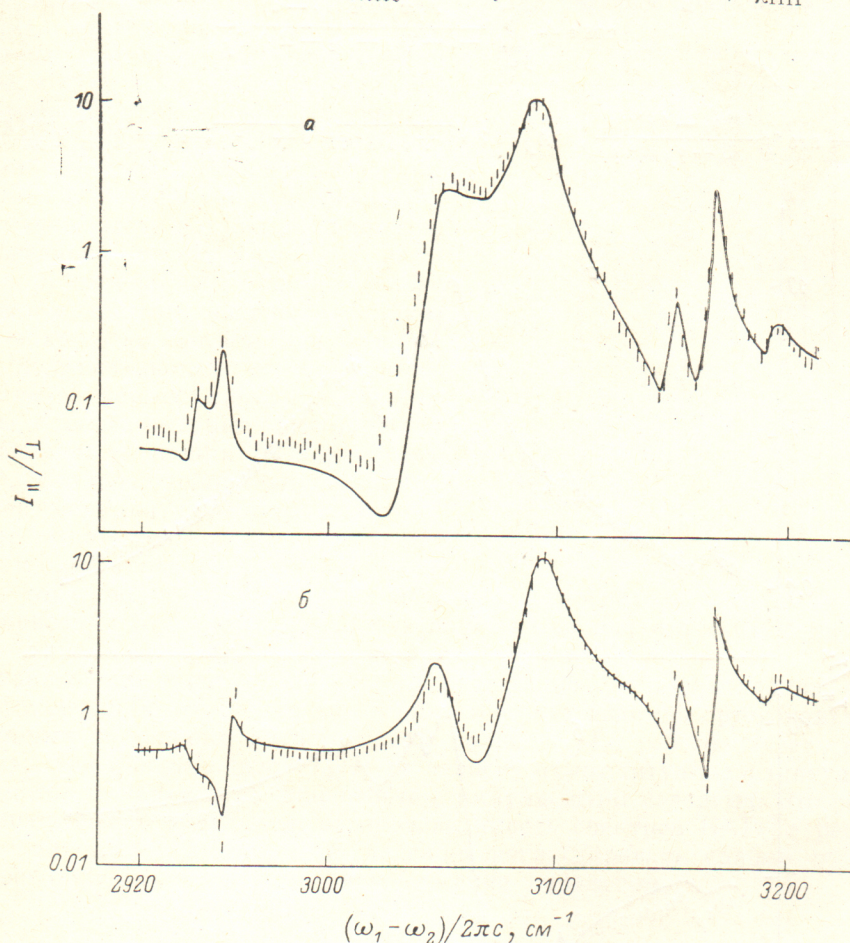


Рис. 1. Поляризационные спектры КАРС бензола в диапазоне 2920—3220 см^{-1} .

Вертикальные линии — эксперимент, сплошные кривые — расчет по данным таблицы. ε , град: а — 0, б — 10.

значение резонансной части $\chi_{1111}^{(3)}$; \mathbf{P}_{NR} , \mathbf{P}_R — соответствующие векторы поляризации,

$$\alpha = \left(\bar{\chi}_{1111}^{(3)R} / \chi_{1111}^{(3)NR} \right) (|\mathbf{P}_R| / |\mathbf{P}_{NR}|), \quad \theta = \widehat{\mathbf{P}_R \mathbf{P}_{NR}},$$

ρ — степень деполаризации, $\Omega/2\pi c$ — центральная частота, Γ — полуширина на полувысоте линии КР, $\Delta = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega)/\Gamma$, и пользуясь формулами из [4], можно получить для уединенной линии Лорентцевой формы

$$\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{\left| \sin \varepsilon + \frac{\alpha}{-i - \Delta} \sin(\theta - \varepsilon) \right|^2}{\left| \cos \varepsilon + \frac{\alpha}{-i - \Delta} \cos(\theta - \varepsilon) \right|^2}, \quad (4)$$

где ε — угол между \mathbf{P}_{NR} и нормалью к плоскости пропускания анализатора.

В случае наложения N линий лорентцевой формы измеряемый спектр будет иметь вид

$$\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{\left| \sin \varepsilon + \sum_{j=1}^N \frac{A_j x_j \sin(\theta_j - \varepsilon)}{-i - (\omega_1 - \omega_2 - \Omega_j)/\Gamma_j} \right|^2}{\left| \cos \varepsilon + \sum_{j=1}^N \frac{A_j x_j \cos(\theta_j - \varepsilon)}{-i - (\omega_1 - \omega_2 - \Omega_j)/\Gamma_j} \right|^2}, \quad (2)$$

где

$$\theta_j = \arctg \frac{(3\rho_j - 1) \operatorname{tg} \varphi}{3 + \rho_j \operatorname{tg}^2 \varphi}, \quad A_j = 3 \sqrt{1 + \rho_0^2 \operatorname{tg}^2 \varphi} / \sqrt{9 + \operatorname{tg}^2 \varphi}, \quad x_j = \bar{\chi}_{1111}^{(3)R} / \chi_{1111}^{(3)NR}.$$

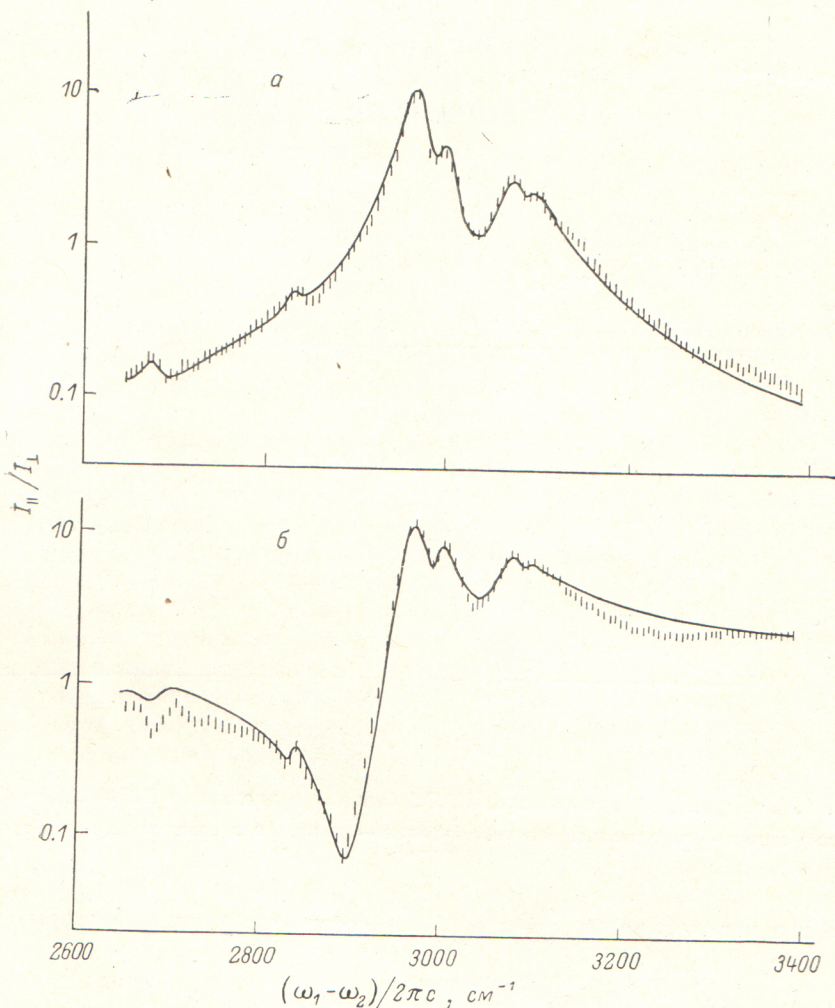


Рис. 2. Поляризационные спектры КАРС ацетона в диапазоне 2640—3380 см⁻¹. Вертикальные линии — эксперимент, сплошные кривые — расчет по данным таблицы, ε , град: а — 0, б — 10.

Измерения проводились на автоматизированном КАРС-спектрометре, подробно описанном в [7, 8]. Для исследования использовались образцы особо чистого ацетона и бензола. Полученные в экспериментах спектры поляризационной КАРС представлены на рис. 1 и 2. Каждая точка является результатом усреднения по 30 лазерным вспышкам, вертикальные линии указывают среднеквадратичное отклонение.

Формула (2) в общем виде описывает получаемые в поляризационной КАРС спектры I_{\parallel}/I_{\perp} . С целью определения индивидуальных спектроскопических

параметров отдельных компонент полос КР бензола и ацетона нами была проведена процедура «подгонки» рассчитанного по формуле (2) спектра под экспериментальные зависимости.

В результате были найдены наборы спектроскопических параметров, представленные в таблице, для которых получается хорошее совпадение с экспериментом, причем одновременно для различных поляризационных условий ($\epsilon > 0$, $\epsilon < 0$, $\epsilon = 0$). Это подтверждает корректность проведенных измерений.

Сравнение представленных в таблице результатов с известными из литературы данными СКР, например для бензола [9], показывает, что в изучаемом диапазоне действительно регистрируется 7 резонансов, причем частоты линий, а также отношения их интенсивностей находятся в хорошем соответствии. В то же время поляризационная спектроскопия КАРС позволяет исследовать указанные полосы с более высоким спектральным разрешением (в наших экспериментах 1 см^{-1} , которое можно улучшить по крайней мере на порядок), обеспечивающееся как узкими линиями накачек, так и поляризационной методикой.

Кроме того, полученные спектры позволяют определить ширины и степени деполаризации отдельных компонент широких полос, что в СКР сделать довольно трудно из-за сильного перекрытия линий.

В заключение отметим, что настоящая поляризационная методика, основанная на измерении отношения интенсивностей двух взаимно ортогонально поляризованных компонент антистоксовой волны I_{\parallel}/I_{\perp} , обеспечивает высокую точность, так как отношение I_{\parallel}/I_{\perp} не зависит от амплитудных флуктуаций сигнала, которые характерны при работе с импульсными лазерами. Это обеспечивает практически идеальную воспроизводимость спектров КАРС в различных сериях измерений и позволяет надежно регистрировать слабые резонансы, а также определять их спектроскопические параметры.

Литература

- [1] Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., 1975. 344 с.
- [2] Leonard D. A., Saruto V., Hoge F. E. — Appl. Opt., 1979, v. 18, N 11, p. 1732—1745.
- [3] Атлас спектров растворителей / Под ред. В. А. Коптюга. Новосибирск, 1975. 436 с.
- [4] Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М., 1981. 544 с.
- [5] Аслаян Л. С., Бункин А. Ф., Коротеев Н. И. — Опт. и спектр., 1979, т. 46, в. 1, с. 165—174.
- [6] Аслаян Л. С., Бункин А. Ф., Чупрына С. А. — Вестн. МГУ. Сер. Физика, астрономия, 1981, т. 22, с. 62—67.
- [7] Бункин А. Ф., Власов Д. В., Галумян А. С., Мальцев Д. В., Сурский К. О. — Квант. электрон., 1985, т. 12, с. 788.
- [8] Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970. 599 с.
- [9] Погорелов В. Е., Саливон Т. И. — УФЖ, 1980, т. 25, № 12, с. 1971—1974.

Поступило в Редакцию 27 сентября 1985 г.

C_6H_6			
$\Gamma_j, \text{см}^{-1}$	$\bar{\chi}_{1111}^{(3)Rj}/\chi_{1111}^{(3)NR}$	ρ_j	$\frac{\omega_j}{2\pi c}, \text{см}^{-1}$
2	0.1	0.7	2940
1	0.75	0.1	2955
7	2.25	0.5	3045
8	3.0	0.1	3068
2	0.5	0.2	3160
2	0.6	0.1	3178
3	0.1	0.1	3205
$CO(CH_3)_2$			
6	0.04	0.1	2670
6	0.08	0.1	2816
15	1.6	0	2928
10	0.3	0.1	2965
35	0.4	0.1	3030
10	0.06	0.1	3060