УДК 535.5

А. Ф. Бункин
М. Г. Каримов
Н. И. Коротеев

ФОРМА ЛИНИИ СИГНАЛА ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ АКТИВНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Методом поляризационной активной спектроскопии комбинационного рассеяния света предложен и осуществлен способ разрешения внутренней структуры неоднородно уширенных полос спонтанного комбинационного рассеяния.

1. В молекулярной спектроскопии известно большое число колебаний, частоты которых настолько близки, что их невозможно разрешить как в спонтанном комбинационном рассеянии (СКР), так и в инфракрасном (ИК) поглощении [1]. Однако изучение этих молекулярных колебаний представляло бы несомненный интерес для химии и биологии, причем в биологических макромолекулах особенно много колебаний, линии СКР которых полностью перекрываются, образуя одну неоднородно уширенную полосу. Возможности наблюдения тонкой структуры неоднородно уширенных полос с помощью поляризационной активной спектроскопии комбинационного рассеяния (АСКР), а также особенностям формы линии сигнала в таких измерениях посвящено данное сообщение.

Метод АСКР занимает промежуточное место между методами спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния [2—4]. Для фазировки и сильного возбуждения комбинационно-активных мод в методе АСКР используется бигармоническая лазерная накачка. Возбуждение некоторого колебательного перехода с частотой Ω_R происходит при $\omega_1 - \omega_2 \simeq \Omega_R$, возбужденные переходы зондируются пробным лучом (частота ω_1), причем интенсивность рассеяния пробного луча при $\omega_1 - \omega_2 \simeq \simeq \Omega_R$ существенно превосходит интенсивность соответствующего спонтанного рассеяния. Измеряемым параметром в АСКР является величина $|\chi^{(3)}|^2$, где $\chi^{(3)}$—оптическая нелинейная восприимчивость 3-го порядка изучаемой среды. Пример спектра АСКР приведен на рис. 1. Наличие «провала» в спектре связано с интерференцией действительной и мнимой части $\chi^{(3)}$, недиспергирующая часть связана с вкладом в $\chi^{(3)}$ электронных переходов, причем взаимное расположение максимума и минимума в спектре АСКР связано с относительным знаком электронной $\chi^{(3)E}$ и резонансной $\chi^{(3)R}$ частей $\chi^{(3)}$.

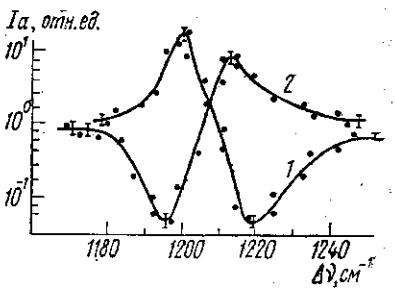

Рис. 1. Спектры АСКР толуола на линии $\Omega_R/2\pi c = 1209$ см$^{-1}$. Кривые *1* и *2* отличаются относительным знаком $\chi^{(3)E}$ и $\chi^{(3)R}$

Таким образом, в случае близко расположенных комбинационно-активных линий, относительные знаки вкладов в $\chi^{(3)}$ которых противо-

положны, можно ожидать наложения «провалов» соответствующих спектров и разрешения близких линий.

2. Аналитическое выражение для кубической восприимчивости среды на антистоксовой частоте в случае двух близких по частоте линий, имеющих противоположные знаки резонансных вкладов $\chi^{(3)R_1}$, $\chi^{(3)R_2}$ в $\chi^{(3)}$, имеет вид

$$\chi^{(3)}(\omega_a;\ \omega_1,\ \omega_1,\ -\omega_2) = \chi^{(3)E} + \frac{|\chi^{(3)R_1}|}{-i-\Delta} - \frac{|\chi^{(3)R_2}|}{-i-(\gamma\Delta-a)}, \qquad (1)$$

где $\Delta = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega_{R_1})/\Gamma_{R_1}$ — отстройка от комбинационного резонанса; $\gamma = \Gamma_{R_1}/\Gamma_{R_2}$; Γ_{R_1}, Γ_{R_2} — полуширины разрешаемых линий, a—частотное расстояние между разрешаемыми линиями, нормированное на Γ_{R_2}.

Рассмотрим вначале случай, когда ширины линий одинаковы ($\gamma = 1$) и $|\chi^{(3)R_1}| = |\chi^{(3)R_2}|$.

Для удобства аналитического исследования выражения (1) положим, что $\chi^{(3)E}=0$, и введем

$$Z(\Delta) = \chi^{(3)}(\omega_a;\ \omega_1,\ \omega_1,\ -\omega_2)/|\chi^{(3)R_1}|,\ Z(\Delta) = \frac{1}{-i-\Delta} - \frac{1}{-i-(\Delta-a)}. \qquad (2)$$

Проводить исследование выражения (2) удобно, изображая $\chi^{(3)}(\omega_a, \omega_1, \omega_1, -\omega_2)$ на комплексной плоскости.

Выражение (2) приобретает удобную для анализа форму, если ввести замену переменных: $\Delta = -\operatorname{ctg}\varphi$; $\Delta - a = -\operatorname{ctg}\varphi'$; в результате имеем

$$Z = e^{i(\varphi+\varphi')}\sin(\varphi-\varphi'). \qquad (3)$$

В формуле (3) $e^{i(\varphi+\varphi')}$ — оператор поворота радиуса вектора $\rho = \sin(\varphi-\varphi')$ на угол $\varphi+\varphi'$; $\rho = |Z|$.

Детальное исследование функции ρ в зависимости от Δ показывает, что точки $\Delta_1 = a/2$ и $\Delta_{2,3} = a/2 \pm \sqrt{(a/2)^2 - 1}$ являются значениями отстройки, при которых $|Z|$ — экстремален.

При $a>2$ существуют три экстремальные точки, причем в точке $\Delta_1 = a/2$ реализуется минимум модуля Z, а в точках $\Delta_{2,3} = a/2 \pm \sqrt{(a/2)^2 - 1}$ — максимум.

При $a \leqslant 2$ существует только одна экстремальная точка $\Delta_1 = a/2$. Причем в этой точке достигается максимальное значение $|Z(\Delta)|$.

Интерпретация $Z(\Delta)$ на комплексной плоскости в виде диаграмм для различных a дана на рис. 2. При сканировании ω_1—ω_2 конец комплексного вектора $Z(\Delta)$ описывает некоторый контур.

Кривая *1* соответствует случаю двух далеких линий ($a>2$). Поведение $|Z|^2$ при этом показано на рис. 2 справа.

При сближении линий кривая 1 деформируется, превращаясь при $a=2$ в кривую *2*. Кривая *2* построена при условии $\chi^{(3)E}=0$, в этом случае спектр АСКР имеет один минимум. При наличии достаточно большой электронной части ($\chi^{(3)E}$) того или другого знака кривая *2* сдвигается по оси абсцисс (показано пунктиром), спектры, соответствующие этому случаю, имеют либо два максимума и один минимум, либо два минимума и один максимум (спектры АСКР показаны на рис. 2 справа). При дальнейшем сближении линий ($a<2$) кривая *2* сжимается, сохраняя свою форму, поэтому спектры АСКР качественно не меняются.

Так как в большинстве случаев линии комбинационного рассеяния различны по ширине, интересно проследить поведение $\chi^{(3)}$ при $\gamma \neq 1$. По-прежнему будем считать, что $\chi^{(3)E} = 0$.

Тогда (1) примет вид

$$Z(\Delta) = \frac{1}{-i-\Delta} - \frac{1}{-i-(\gamma\Delta - a)}. \qquad (4)$$

Для интерпретации $Z(\Delta)$ на комплексной плоскости произведем замену переменных: $\Delta = -\operatorname{ctg}\varphi$; $\gamma\Delta - a = -\operatorname{ctg}\varphi'$ $(\gamma > 1)$.

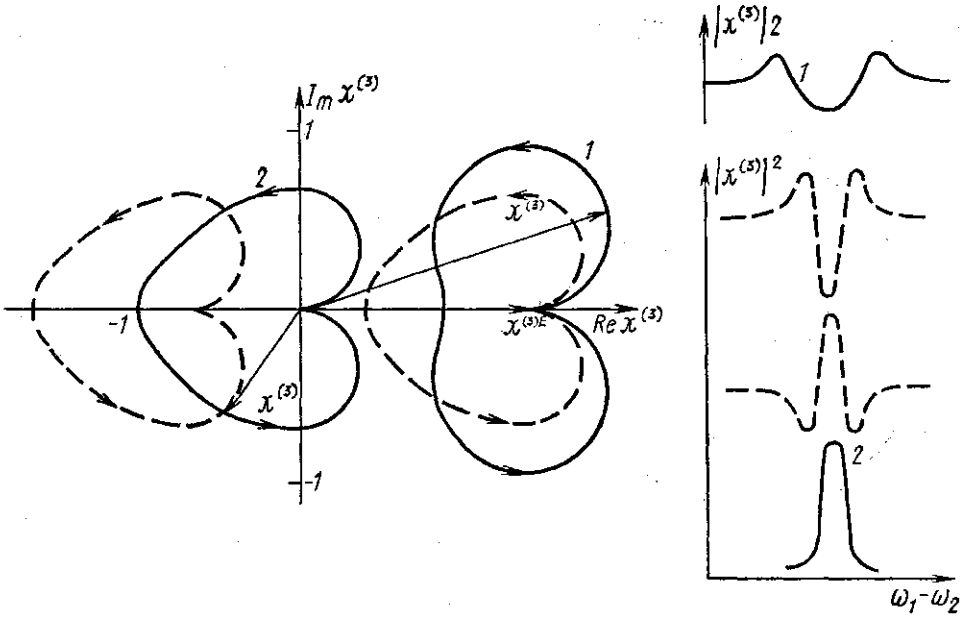

Рис. 2. Интерпретация на комплексной плоскости выражения (1) в случае $\gamma = 1$, $|\chi^{(3)R_1}| = |\chi^{(3)R_2}|$ и соответствующие спектры АСКР. Кривая 1—$a=5$, кривая 2—$a=2$

После замены переменных выражение (4) примет вид

$$Z(\Delta) = \begin{cases} 1.\ e^{i(\varphi+\varphi')}\sin(\varphi-\varphi') & -\infty < \Delta < \dfrac{a}{\gamma-1} \\ 2.\ 0 & \Delta = \dfrac{a}{\gamma-1} \\ 3.\ e^{i(\varphi+\varphi')}\sin(\varphi'-\varphi) & \dfrac{a}{\gamma-1} < \Delta < \infty \end{cases}$$

Аналитическое исследование модуля $Z(\Delta)$ выявляет некоторые особенности в точках:

$\Delta_1 = \dfrac{a}{\gamma-1} + \sqrt{\dfrac{a^2}{\gamma(\gamma-1)^2} + \dfrac{1}{\gamma}}$ — реализуется максимум $|Z|$ при любых a и $\gamma > 1$.

$\Delta_2 = \dfrac{a}{\gamma-1} - \sqrt{\dfrac{a^2}{\gamma(\gamma-1)^2} + \dfrac{1}{\gamma}}$ — реализуется минимум $|Z|$ при $a^2 > 4\gamma$.

$\Delta_{3,4} = \frac{a}{2\gamma} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{2\gamma}\right)^2 - \frac{1}{\gamma}}$ — реализуются максимумы $|Z|$ при $a^2 \geqslant 4\gamma$.

Интерпретация $Z(\Delta)$ на комплексной плоскости дана на рис. 3 слева.

Кривая *1* рис. 3 соответствует случаю $a^2 \geqslant 4\gamma$, при этом $|\chi^{(3)}(\omega_a)|^2$ имеет три максимума и два минимума. При $a^2 \leqslant 4\gamma$ (кривые *2, 3*)

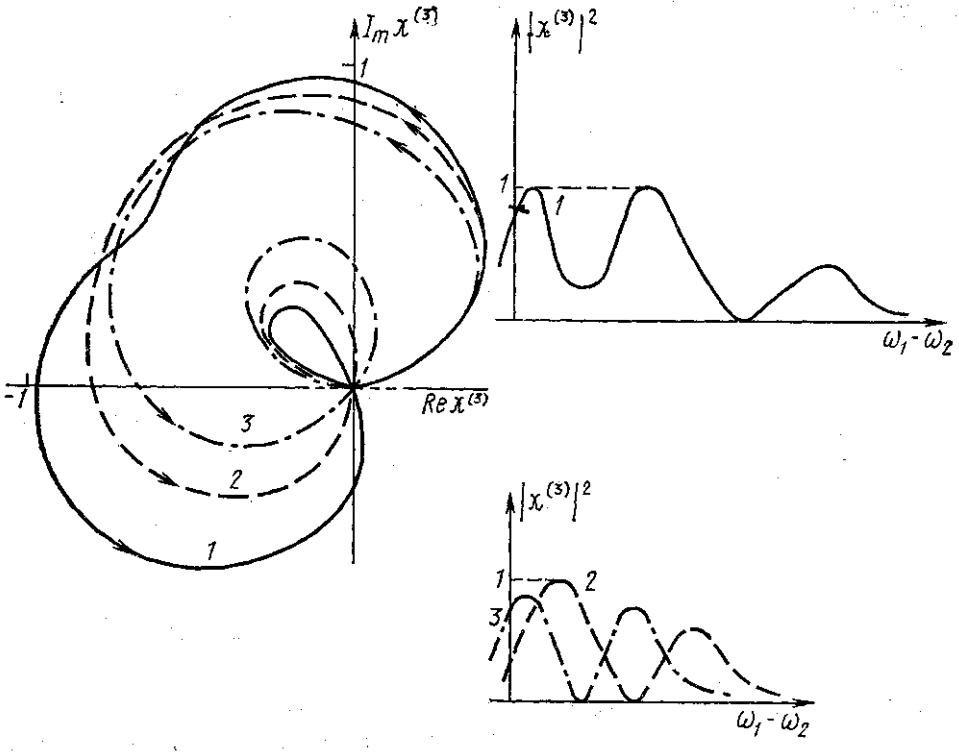

Рис. 3. Интерпретация на комплексной плоскости выражения (1) в случае $\gamma = 9$, $|\chi^{(3)R_1}| = |\chi^{(3)R_2}|$ и соответствующие спектры АСКР. Кривая *1*: $a^2 = 100$, *2*: $a^2 = 4\gamma = 36$, *3*: $a^2 = 16$

спектр АСКР имеет два максимума и один минимум (указаны на рис. 3 справа).

Анализ спектров АСКР двух близких по частоте линий, имеющих противоположные знаки вкладов резонансных частей в кубическую нелинейность, показывает, что их разрешение всегда возможно, даже для сколь угодно близких линий.

Интерпретация спектров АСКР близких по частоте линий особенно проста, когда эти линии имеют одинаковую ширину.

3. Возможности разрешения близких линий в традиционной АСКР сильно ограничены случайностью нужной комбинации знаков резонансных вкладов от различных линий в кубическую нелинейность, и только в поляризационной АСКР, где появляется возможность управлять знаком величины $\chi^{(3)R}/\chi^{(3)E}$, возможности разрешения близких линий проявляются в полной мере.

Особенности поведения сигнала АСКР в зависимости от поляризаций взаимодействующих волн обсуждались в работах [5, 6]. Там же

показано, что в том случае, когда векторы поляризации волн накачки не коллинеарны, векторы поляризации резонансной ($\mathbf{P}_R$) и нерезонансной ($\mathbf{P}_E$) составляющих поляризуемости среды (вследствие различной симметрии тензоров $\chi^{(3)R}_{ijkl}$ и $\chi^{(3)E}_{ijkl}$) составляют друг с другом некоторый

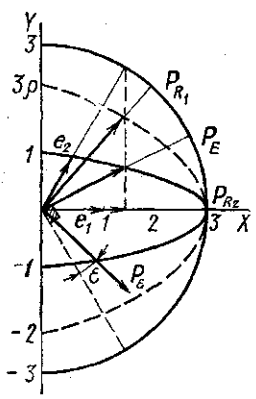

Рис. 4. Взаимное расположение ортов поляризации волн накачки (e_1, e_2) резонансной комбинационной ($\mathbf{P}_{R_1}$, $\mathbf{P}_{R_2}$) и нерезонансной ($\mathbf{P}_E$) составляющих нелинейного источника $\mathbf{P}^{(3)}(\omega_a)$. Все векторы лежат в плоскости, перпендикулярной направлению коллинеарного распространения волн накачки. Резонансная составляющая $\mathbf{P}_{R_1}$ соответствует полностью деполяризованной линии комбинационного рассеяния ($\rho=3/4$), резонансная составляющая $\mathbf{P}_{R_2}$ — поляризованной линии

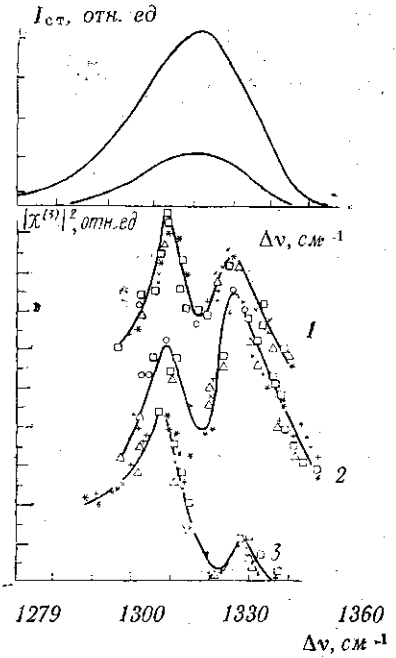

Рис. 5. Дисперсия антистоксова сигнала из концентрированной азотной кислоты при различных положениях плоскости анализатора. Значками отмечены экспериментальные точки, полученные в разных сериях измерений. Верхние кривые — спектры спонтанного комбинационного рассеяния, снятые на спектрометре ДФС-24 с возбуждением линией 5145 Å аргонового лазера

угол (рис. 4). Введение в исследуемый сигнал анализатора (рис. 4) позволяет управлять относительным знаком резонансной и нерезонансной частей $\chi^{(3)}_{эфф}$ поворотом плоскости поляризации анализатора, меняя знаки проекций векторов $\mathbf{P}_E$ и $\mathbf{P}_R$ на плоскость пропускания анализатора (вектор $\mathbf{P}_E$ на рис. 4).

В том случае, когда перпендикуляр к плоскости пропускания анализатора лежит между векторами $\mathbf{P}_R$ и $\mathbf{P}_E$, знаки проекций $\mathbf{P}_R$ и $\mathbf{P}_E$ на плоскость пропускания анализатора противоположны и относительные знаки вкладов $\chi^{(3)R}_{эфф}$ и $\chi^{(3)E}_{эфф}$ также противоположны, в противном случае они одинаковы. На рис. 1 представлен спектр АСКР толуола ($C_6H_5CH_3$) на линии $\Omega_R/2\pi C=1209$ см$^{-1}$. Кривая *1* спектров соответствует случаю $\chi^{(3)R}_{эфф}/\chi^{(3)E}_{эфф}>0$, что реализуется в традиционной АСКР. При соответствующем повороте плоскости пропускания анализатора кривая *1* деформируется, приобретая вид кривой *2*, что отвечает случаю $\chi^{(3)R}_{эфф}/\chi^{(3)E}_{эфф}<0$.

Приведенный эксперимент иллюстрирует возможность управления относительным знаком вкладов $\chi^{(3)R}$ и $\chi^{(3)E}$ в $\chi^{(3)}$.

В случае двух близких по частоте линий СКР, имеющих различную симметрию колебаний, вектора $\mathbf{P}_{R_{1,2}}$ которых составляют друг с другом некоторый угол, всегда возможно такое положение анализатора, что знаки проекций векторов $\mathbf{P}_{R_{1,2}}$ на плоскость пропускания анализатора будут различны, а это и означает, что различны знаки величин $\chi^{(3)R_1}_{\text{эфф}}/\chi^{(3)E}_{\text{эфф}}$ и $\chi^{(3)R_2}_{\text{эфф}}/\chi^{(3)E}_{\text{эфф}}$.

4. Эксперименты проводились на установке, параметры которой приведены в [7]. Результаты экспериментов по разрешению близких линий в поляризационной АСКР представлены на рис. 5. В качестве объекта исследования была выбрана линия $\Omega/2\pi c = 1305$ см$^{-1}$ в концентрированной азотной кислоте (HNO_3), имеющей ширину $2\Gamma_R/2\pi c \approx \approx 50$ см$^{-1}$.

Кривая *1* демонстрирует спектр поляризационной АСКР в том случае, когда плоскость пропускания анализатора перпендикулярна $\mathbf{P}_E$. Кривая содержит два максимума примерно одинаковой величины, частотное расстояние между максимумами равно 20 см$^{-1}$. Кривые *2* и *3* демонстрируют деформацию спектра поляризационной АСКР при повороте плоскости пропускания анализатора на $\pm 5°$ относительно положения, соответствующего кривой *1*. Для удобства обозрения спектры помещены один под другим.

В верхней части рис. 5 показан вид поляризованного (верхняя кривая) и деполяризованного (нижняя кривая) спектров СКР концентрированной HNO_3 на линии 1305 см$^{-1}$. Видно, что спонтанные спектры в обоих случаях не имеют структуры. Из рис. 5 следует, что при повороте плоскости анализатора относительная величина максимумов в спектрах поляризационной АСКР изменяется.

Взаимное расположение векторов поляризации накачки и плоскости анализатора, при которых указанные деформации происходят, говорят о том, что линия 1305 см$^{-1}$ в спектре поляризационной АСКР является поляризованной ($\rho < 1/3$), а линия 1325 см$^{-1}$ — деполяризованной ($\rho > 1/3$). Применение поляризационной АСКР открывает широкие возможности в изучении близких по частоте молекулярных колебаний.

Авторы выражают благодарность С. А. Ахманову за поддержку работы и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970.
2. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. ЖЭТФ, 1974, 67, 1306.
3. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. «Успехи физических наук», 1977, 123, 405.
4. Levenson M. D., Bloembergen N. «Phys. Rev.», 1974, B 10, 4447.
5. Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И. ДАН СССР, 1977, 233, № 3, 338.
6. Ахманов С. А., Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И. «Письма в ЖЭТФ», 1977, 25, 444.
7. Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И. «Письма в ЖТФ», 1977, 3, № 10, 450.

Поступила в редакцию
27.7 1977 г.
Кафедра
общей физики для мехмата