

УДК 535.375+535.853.11

ИЗУЧЕНИЕ НАЛОЖИВШИХСЯ ЛИНИЙ КР В ЦИКЛОГЕКСАНЕ МЕТОДОМ КОГЕРЕНТНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

Л. С. Асланян, А. Ф. Бункин, С. А. Чупрына

(кафедра общей физики и волновых процессов)

1. В комбинационном рассеянии (КР) света вследствие частичного или полного перекрывания нескольких близких по частоте линий образуются широкие полосы, разрешение которых методом спонтанного КР часто оказывается затруднительным. Выяснение структуры этих полос представляет собой весьма актуальную задачу в молекулярной спектроскопии, так как именно такая ситуация реализуется в системах с сильными водородными связями, в ряде углеводов, в биологических макромолекулах [1—2].

Решение этой задачи во многих случаях может быть достигнуто методами нелинейной лазерной спектроскопии. Как было показано в [3], поляризационная четырехфотонная спектроскопия (или когерентная эллипсометрия (КЭ)) комбинационного рассеяния света при разрешении наложившихся линий КР обладает рядом преимуществ по сравнению как со спонтанной, так и с активной спектроскопией КР (АСКР). В настоящей работе сообщается о применении КЭ для разрешения комбинационно-активной полосы 1445 см^{-1} циклогексана. Литературные данные о числе линий в полосе 1445 см^{-1} расходятся. Согласно [1, 4] эта полоса состоит из двух компонент, неразрешимых в КР, тогда как по данным [5—7] число линий равно трем. Кроме того, насколько нам известно, в литературе отсутствует спектроскопическая информация об отдельных компонентах этой полосы.

В работе [8] был получен спектр этой же полосы циклогексана методом АСКР, однако разрешить ее структуру автору не удалось. Применение поляризационной методики позволило нам найти три составляющие внутри полосы 1445 см^{-1} циклогексана, а моделирование спектра на ЭВМ — оценить их спектроскопические параметры (см. ниже). С помощью моделирования на ЭВМ изучены также предельные возможности разрешения в КЭ (см. п. 2).

2. Когерентная эллипсометрия КР света является одним из вариантов широко применяемого метода АСКР [10]. В КЭ сфазированные с помощью бигармонической накачки ω_1, ω_2 молекулярные колебания зондируются пробным лучом частоты ω (часто удобно использовать $\omega = \omega_1$). Измеряется дисперсия параметров поляризации излучения с частотой $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ при сканировании $\omega_1 - \omega_2$ вблизи Ω_R . Здесь Ω_R — частота избранного комбинационно-активного перехода. Ранее этот метод уже применялся для точного определения спектроскопических параметров уединенных линий КР и для разрешения наложившихся линий [3], однако для дальнейших аналитических приложений важным является выяснение предельных возможностей разрешения в КЭ.

С этой целью дисперсия параметров эллиптической поляризации когерентно-рассеянного сигнала на частоте ω_a моделировалась на ЭВМ по формулам из работ [3, 10] в случае двух близких по частоте линий КР для большого набора спектроскопических параметров каждой из линий. При этом ставилась цель: выяснить, существуют ли такие спектроскопические параметры близких по частоте линий КР, при кото-

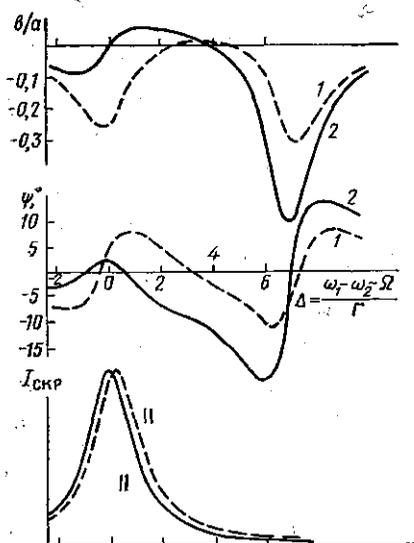


Рис. 1. Расчетная дисперсия эллиптичности (b/a) и ориентации эллипса поляризации (ψ) когерентно-рассеянного сигнала при $\chi_{1111}^{R1}/\chi_{1111}^{NR}=1,5$; $\chi_{1111}^{R2}/\chi_{1111}^{NR}=5$ (для типичных значений χ_{1111}^{NR} это соответствует сечениям спонтанного КР $\sigma_1 \approx 10^{-29}$ см², $\sigma_2 \approx 3 \cdot 10^{-29}$ см², $\rho_1=0,18$; $\rho_2=0,4$ ($\rho_1, 2$ — степень деполаризации линий КР)): кривая 1 — $a=0$, кривая 2 — $a=0,4$

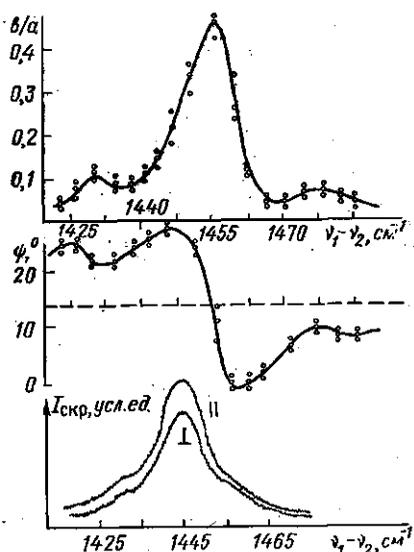


Рис. 2. Дисперсия эллиптичности (b/a) и ориентации эллипса поляризации (ψ) когерентно-рассеянного сигнала на частоте ω_a вблизи полосы 1445 см⁻¹ в циклогексане. Точки — эксперимент, сплошные кривые — подгонка на ЭВМ. Внизу приведены поляризованный (||) и деполаризованный (\perp) спектры спонтанного КР

рых эти компоненты проявляются в спектре КЭ даже в случае их полного частотного вырождения.

На рис. 1 приводятся характерные расчетные кривые дисперсии параметров эллиптичности когерентно-рассеянного сигнала при различных значениях a ($a = (\Omega_{R1} - \Omega_{R2}) / \Gamma$ — нормированное на полуширину резонансов расстояние между центрами линий). Кривая 1 соответствует $a=0$, кривая 2 — $a=0,4$, другие спектроскопические параметры указаны в подписи к рисунку. Из рис. 1 видно, что при указанных выше параметрах в спектре эллиптичности сигнала появляются характерные особенности в виде двух максимумов, наличие которых свидетельствует о сложной структуре изучаемой полосы. Отметим, что в спонтанном КР разрешение по критерию Рэля исчезает уже при $a \leq 2$. Ниже на рис. 1 приводятся поляризованный и деполаризованный спектры спонтанного КР, рассчитанные при тех же параметрах, что и спектры КЭ. Как видно из рисунка, в спонтанных спектрах какая-либо структура отсутствует

(она отсутствует также и в деполаризованном спектре, который здесь не приводится).

3. В качестве примера разрешения структуры неоднородно уширенной линии КР методом КЭ на рис. 2 приведены результаты экспериментов в жидком циклогексане вблизи линии 1445 см^{-1} . Измерения проводились на установке, подробно описанной в работе [10]. Как видно из рис. 2, спектр КЭ-полосы 1445 см^{-1} имеет сложную структуру и состоит из трех компонент, причем центральная, самая сильная, компонента является деполаризованной в соответствии с данными спонтанного КР [1,4—7].

Там же на рис. 2 для сравнения показаны поляризованный и деполаризованный спектры циклогексана вблизи полосы 1445 см^{-1} , снятые с возбуждением He—Cd лазером на спектрометре ДФС-24 при том же разрешении, что и спектры КЭ. Видно, что какая-либо четко выраженная структура в спектрах спонтанного КР отсутствует.

Для извлечения из спектров КЭ информации об отдельных компонентах вид дисперсионных кривых параметров поляризации сигнала на частоте ω_a моделировался на ЭВМ и подгонялся под экспериментальные точки. Подгонка проводилась для трех линий лоренцевой формы. Спектроскопические параметры отдельных компонент варьировались в широких пределах. В случае трех близких по частоте линий нелинейную поляризацию $P^{(3)}(\omega_a)$ можно записать [9, 10]

$$P^{(3)}(\omega_a) = \chi_{1111}^{NR} P_{NR} + \frac{\bar{\chi}_{1111}^{R1} P_{R1}}{-i - (k_1 \Delta - a_1)} + \frac{\bar{\chi}_{1111}^{R2} P_{R2}}{-i - \Delta} + \frac{\bar{\chi}_{1111}^{R3} P_{R3}}{-i - (k_3 \Delta - a_3)}$$

Здесь $\Delta = (\omega_1 - \omega_2 - \Omega_{R2}) / \Gamma_2$, Ω_{R2} — центральная частота второй линии (эта линия самая сильная в спектре полосы 1445 см^{-1} циклогексана): Γ_2 — ширина второй линии, a_1, a_3 — нормированные на Γ_2 частотные расстояния между линиями, $k_{1,3} = \Gamma_2 / \Gamma_{1,3}$ — отношение ширины линий, χ_{1111}^{NR} — нерезонансная кубическая восприимчивость, $\bar{\chi}_{1111}^{R1, R2, R3}$ — резонансные части восприимчивости, P_{R1}, P_{R3}, P_{NR} — соответственно орты поляризации резонансных и нерезонансной частей нелинейного источника. Выражения для параметров поляризации когерентно рассеянного сигнала аналогичны (17), (18) из [10], где эти выражения получены для уединенной линии лоренцевой формы.

Спектроскопические параметры отдельных компонент полосы 1445 см^{-1} циклогексана при наилучшем соответствии эксперимента и подгонки на ЭВМ приведены в таблице, при этом параметры для цент-

Измеряемые параметры	Частоты линий, см^{-1}		
	1426	1445	1464
$\bar{\chi}_{1111}^R / \chi_{1111}^{NR}$	0,6	2,1	0,65
ρ	0,75	0,53	0,13
$\Gamma (\text{см}^{-1})$	1,5	5	1,8

ральной, наиболее сильной, компоненты спектра хорошо согласуются как с данными спонтанного КР, так и с результатами оценки этих параметров по формулам КЭ для уединенной линии КР лоренцевой формы [9, 10].

4. Суммируя, можно сказать, что КЭ является перспективной методикой для изучения наложившихся линий в молекулярной спектроско-

пии, позволяющей выяснить структуру неоднородно-уширенной полосы даже в случае полного совпадения центральных частот отдельных составляющих.

Авторы благодарны С. А. Ахманову за постоянный интерес к работе и ее поддержку, а также С. Г. Иванову и Р. Ю. Орлову за помощь при записи спонтанных спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Свердлов Л. М., Ковнер М. Е., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1979, 559 с. [2] Parkash V., Jaseja T. S. SRE from inorganic liquids.—*Ind. J. Pure and Appl. Phys.*, 1972, 10, p. 427. [3] Асланян Л. С., Бункин А. Ф., Коротеев Н. И. Разрешение наложившихся линий КР методом когерентной эллипсомеррии.—*Опт. и спектроскопия*, 1979, 46, вып. 1, с. 165—172. [4] Кузнецов Т. И., Сушинский М. М. Колебательные спектры C_6H_{12} и его производных.—В кн.: *Опт. и спектроскопия. Ч. 2. Молекулярная спектроскопия*. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1963, 346 с. [5] Стерин Х. Е., Алексанян В. Т., Жижин Т. Н. Каталог спектров КР углеводородов. М.: Наука, 1976, 357 с. [6] Ramsey D. A., Sutherland G. B. V. The vibration spectrum and molecular configuration of cyclohexane.—*Proc. Roy. Soc.*, 1947, A 190, p. 245. [7] Takashi H., Shimouchi. Infrared spectrum and normal vibrations of cyclohexane.—*J. Mol. Spectr.*, 1964, 13, p. 45—56. [8] Nestor J. Polarization properties of CARS in liquids.—*J. Raman Spectr.*, 1978, 7, N 2, p. 90—95. [9] Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Спектроскопия рассеяния света и нелинейная оптика.—*УФН*, 1977, 123, с. 405—452. [10] Ахманов С. А., Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И. Поляризационная активная спектроскопия и когерентная эллипсомеррия КР света.—*ЖЭТФ*, 1978, 74, с. 1273.

Поступила в редакцию
27.07.79