

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Г. В. Азизбеян, Н. Н. Бадалян, Н. И. Коротеев, К. А. Нерсисян, М. А. Хуршудян, Ю. С. Чилингарян, Наблюдение обертонов колебательно-вращательных молекулярных переходов методом когерентной активной спектроскопии, *Квантовая электроника*, 1977, том 4, номер 9, 1911–1916

<https://www.mathnet.ru/qe12802>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.87

21 мая 2025 г., 15:45:18



Г. В. Азизбекян, Н. Н. Бадалян, Н. И. Коротеев, К. А. Нерсесян, М. А. Хуршудян, Ю. С. Чилингарян

НАБЛЮДЕНИЕ ОБЕРТОНОВ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕТОДОМ КОГЕРЕНТНОЙ АКТИВНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методом активной спектроскопии комбинационного рассеяния экспериментально исследовалась вращательная структура колебательно вращательной полосы молекул углекислого газа вблизи первого обертона колебания Π_u , являющегося низкочастотной компонентной дублета Ферми $1285,5-1388,5 \text{ см}^{-1}$. Активные спектры возбуждались излучением второй гармоники частотного лазера на YAG: Nd^{3+} и перестраиваемого лазера на растворе красителя родамин 6G в этаноле. На экспериментальной кривой зависимости антистоксова сигнала, кроме центральной интенсивной компоненты, соответствующей чисто колебательному переходу второго порядка деформационного колебания молекулы $\text{CO}_2(00^0-02^0)$, наблюдалась структура крыльев, обусловленная колебательно-вращательными переходами. Из эксперимента оценена величина дифференциального сечения спонтанного КР $d\delta/d\omega \approx 5 \cdot 10^{-31} \text{ см}^2/\text{ср}$.

В последние годы интенсивно развивается новый метод нелинейной лазерной спектроскопии — когерентная активная спектроскопия комбинационного рассеяния (АСКР) света [1—10]. Метод открывает широкие возможности для исследования различного рода элементарных возбуждений (фононов, поляритонов, магнонов и т. д.) и обладает значительными преимуществами по сравнению со стандартной спектроскопией спонтанного комбинационного рассеяния (СКР), из которых можно отметить большую эффективность рассеяния и высокое спектральное разрешение, определяемое шириной линии лазера; большие мощности рассеяния в хорошо коллимированных пучках; возможность дискриминации от фоновой флуоресценции путем регистрации сигналов в антистоксовой области; экспрессность и возможность исследования малых концентраций вещества благодаря высокому уровню детектируемого сигнала. Последнее позволяет применять метод когерентной активной спектроскопии в аналитических целях.

Метод АСКР применялся для изучения колебательных переходов в средах, находящихся в различных агрегатных состояниях — конденсированных и разреженных [1—6, 8, 9]. В последнее время методика АСКР была использована для изучения дипольно-запрещенных электронных переходов в парообразных атомных системах в резонансных условиях [7].

Отметим, что применение АСКР для регистрации колебательных и электронных резонансов в газах представляется особенно перспективным вследствие того, что использование здесь методики СКР часто бывает затруднительно из-за малой плотности исследуемых частиц. Помимо значительного увеличения интенсивности исследуемых линий, использование АСКР позволяет в принципе довести спектральное разрешение комбинационных переходов до $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при использовании импульсных перестраиваемых лазеров и до $\sim 10^4 \text{ Гц}$ при использовании узкополосных перестраиваемых лазеров непрерывного действия [4, 8—10].

Когерентный характер рассеяния света в АСКР обуславливает появление в спектрах относительно высокого пьедестала, на котором располагаются линии рассеяния. Это обстоятельство, как известно [1, 2], затрудняет изучение по методу АСКР слабых линий и обертонов, вклад χ^R которых в эффективную кубическую восприимчивость $\chi^{(3)} = \chi^R + \chi^{NR}$ среды

мал по сравнению с вкладом χ^{NR} электронной подсистемы. По этой причине во всех экспериментах по АСКР, выполненных до настоящего времени, рассматривались молекулярные колебательные и колебательно-вращательные переходы первого порядка, характеризующиеся относительно большими величинами χ^R .

Целью настоящего сообщения является изложение результатов эксперимента по разрешению методом АСКР вращательной структуры колебательно-вращательной полосы молекул углекислого газа вблизи первого обертона колебания Π_u , являющегося низкочастотной компонентой дублета Ферми 1285,5—1388,5 см^{-1} .

Регистрировалась антистоксова компонента (частота ω_a) когерентно рассеянного пробного луча (ω) на сфазированных бигармонической накачкой (ω_1, ω_2) молекулярных колебаний первого (Ω_{R1}) или второго (Ω_{R2}) порядков — $\omega_a = \omega + (\omega_1 - \omega_2)$; $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_{R1}, \Omega_{R2}$;

$$\Omega_{R1}/(2\pi c) = 1388,5 \text{ см}^{-1}, \quad \Omega_{R2}/(2\pi c) = 1285,5 \text{ см}^{-1}.$$

Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Задающим генератором служил частотно-периодический лазер на YAG : Nd³⁺ типа ЛТИПЧ-7 с модулированной добротностью. Излучением с частотой ω_1 ($\lambda = 532,5 \text{ нм}$) являлась вторая гармоника этого лазера. Пиковая мощность

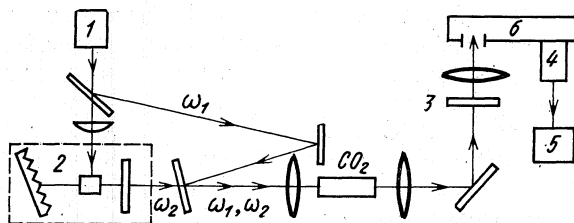


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — задающий лазер на YAG : Nd³⁺ с преобразователем во вторую гармонику; 2 — лазер на красителе; 3 — интерференционный фильтр; 4 — ФЭУ-86; 5 — милливольтметр В4-3; 6 — спектрометр ДФС-12.

гармоники на выходе нелинейного кристалла LiNbO₃ составляла ~400 кВт. Основная часть излучения второй гармоники использовалась для возбуждения перестраиваемого лазера на растворе красителя родамин 6G в этаноле. Перестройка длины волны излучения в лазере на красителе в области 570 нм осуществлялась дифракционной решеткой (1200 штрих/мм). Ширина линии лазера на красителе $\Delta\nu = 20 \text{ см}^{-1}$, однако при использовании 30×-кратного телескопа внутри резонатора могла быть уменьшена до ~1 см^{-1} . Ахроматический объектив ($f = 75 \text{ мм}$) фокусировал излучение лазера на красителе с частотой ω_2 ($\lambda_2 = 571,8 \text{ нм}$), а также ~10% излучения второй гармоники (ω_1) в кювету с газообразным CO₂. Типичные мощности бигармонических волн на ω_1 и ω_2 в объеме взаимодействия составляли $P_1 = 40 \text{ кВт}$ и $P_2 = 10 \text{ кВт}$. Излучение второй гармоники служило одновременно и в качестве пробного луча ($\omega = \omega_1$). Для газа CO₂ использовалась специальная кювета с регулируемым в ней давлением от 1 до 60 атм.

Необходимо отметить, что величина антистоксова сигнала очень сильно зависит от пространственного наложения взаимодействующих волн. Поэтому при наблюдении через микроскоп МБС-2 осуществлялось пред-

варительное совмещение двух пучков света (зеленого и желтого), распрстраняющихся в слабом мыльном растворе. Сигнал антистоксова рассеяния ($\lambda_a = 498,5$ нм) попадал в спектрометр ДФС-12, предварительно пройдя через интерференционный фильтр для уменьшения фоновых засветок рассеянным излучением на длинах волн бигармонической накачки. Спектр сигнала рассеяния на CO_2 регистрировался с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-86 и вольтметра В4-3. Средняя мощность излучения второй гармоники на 532,5 нм контролировалась в течение измерений с помощью фотодиода ФД-3. Для расширения динамического диапазона системы регистрации использовались калиброванные нейтральные светофильтры.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Калибровка системы регистрации осуществлялась путем измерения дисперсии $|\chi^{(3)}|^2$ жидкого бензола вблизи интенсивной линии СКР с частотой $\Omega_R/2\pi c = 992$ см^{-1} . Экспериментальная кривая дисперсии $|\chi^{(3)}(\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2)|^2$ в районе комбинационного резонанса ($\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_R$, $\Omega_R/2\pi c = 992$ см^{-1}) приведена на рис. 2. Дисперсионная кривая имеет характерную форму с максимумом и минимумом относительно уровня нерезонансного сигнала $|\chi^{NR}|^2$, на который кривая выходит на «крыльях». Как известно [1, 2], ширина максимума кривой $|\chi^{(3)}|^2$ на полувысоте имеет порядок $2\Gamma/2\pi c$, т. е. ширины линии комбинационного резонанса. Для бензола $2\Gamma/2\pi c = 1,8$ см^{-1} , что соответствует значениям, измеряемым по нашей экспериментальной кривой. Эффективность преобразования в бензоле от перестраиваемого сигнала на частоте ω_2 к когерентному антистоксову сигналу с частотой ω_a рассчитывается по формуле (см., например, [6]).

$$\frac{P(\omega_a)}{P(\omega_2)} = \frac{2,77 \cdot 10^{-3}}{n^4 \lambda_a^2} |\chi^{(3)}|^2 l_{\text{кор}}^2 \left(\frac{P(\omega_1)}{A} \right)^2.$$

Здесь $\chi^{(3)}$ — полная нелинейная восприимчивость (в $\text{см}^3/\text{эрг}$); $\chi^{(3)} = \chi^R + \chi^{NR}$; n — показатель преломления; λ_a — длина волны антистоксова сигнала (в см); $P(\omega_1)/A$ — интенсивность возбуждающего излучения на частоте ω_1 (в $\text{Вт}/\text{см}^2$); $l_{\text{кор}}$ — когерентная длина нелинейного взаимодействия, (в см). Для бензола $\chi^{(3)} \approx \chi^R = 1,2 \cdot 10^{-12}$ $\text{см}^3/\text{эрг}$ при $\omega_1 - \omega_2 \approx \Omega_R$ [1, 2], при $P_1 = 40$ кВт при оптимальной фокусировке и $l_{\text{кор}} \sim 1$ мм эффективность преобразования равна $\sim 10^{-2}$.

Эксперимент по АСКР на молекулах CO_2 проводился с коллинеарно распрстраняющимися лучами накачки, поскольку $l_{\text{кор}}$ при всех используемых давлениях превышала длину кюветы, $l_{\text{кор}} = \pi/\Delta k$, $\Delta k = k_a - (2k_1 - k_2)$, k_a , k_1 , k_2 — волновые векторы соответствующих волн.

В первой серии экспериментов проводилось прямое фотографирование спектра антистоксова сигнала при настройке объектива фотоаппарата на плоскость выходной щели монохроматора ДФС-12 (рис. 3). Выходная щель была открыта полностью, а спектральная ширина входной щели составляла 1 см^{-1} . На рис. 3, кроме основной центральной части (сильная Q-ветвь), видны также слабые крылья.

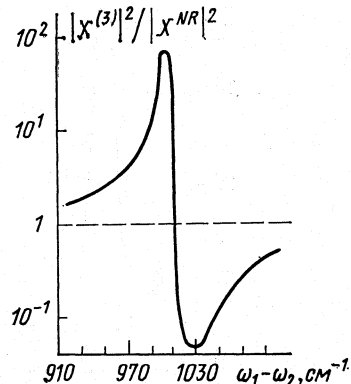


Рис. 2. Дисперсионная кривая $|\chi^{(3)}(\omega_a)|^2$ в области комбинационного резонанса $\Omega_R/2\pi c = 992$ см^{-1} в бензоле.

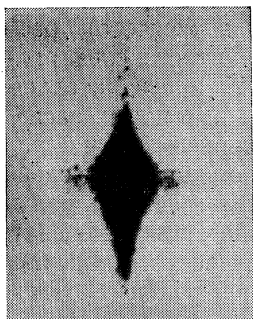


Рис. 3. Фотография спектра антистоксова сигнала в CO_2 .

аналогичной подстройке средней частоты излучения лазера на частоту красителя. Контрольный эксперимент показал отсутствие какой-либо структуры.

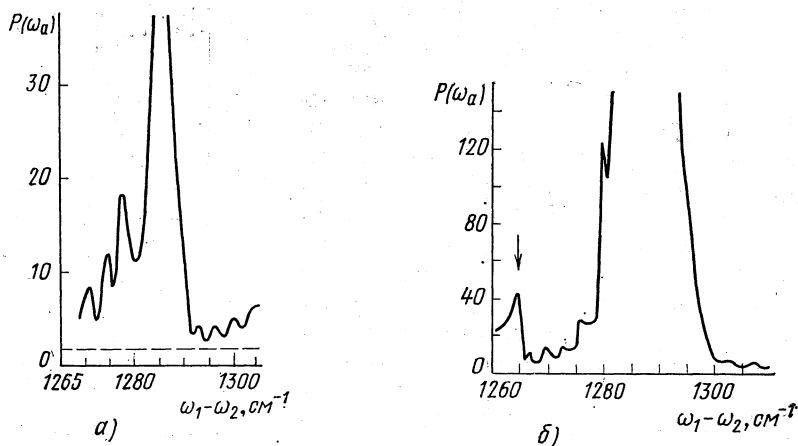


Рис. 4. Зависимость интенсивности антистоксова сигнала в CO_2 от разности частот $\omega_1 - \omega_2$ бигармонической накачки при давлении CO_2 10 атм (а) и 20 атм (б).

При снятии спектра в CO_2 проверялось отсутствие антистоксова сигнала рассеяния при перекрытии каждой из волн бигармонической накачки. Таким образом, порог ВКР не достигался ни по одной из возбуждающих волн.

На экспериментальной кривой рис. 4, а центральная интенсивная компонента соответствует чисто колебательному переходу второго порядка деформационного колебания молекулы CO_2 ($00^\circ 0 - 02^\circ 0$). Структура крыльев этой компоненты обусловлена колебательно-вращательными переходами. Хорошо видна асимметрия спектра с провалом с высокочастотной стороны. Этот провал, как и в случае с бензолом, связан с интерференцией ядерного (χ^R) и электронного (χ^{NR}) вкладов в суммарную кубическую нелинейную восприимчивость газа. Экспериментально измеренное расстояние между компонентами вращательной структуры равнялось $3,5 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$. Оно соответствует расстоянию между вращательными компонентами в спектре СКР газообразного CO_2 , которое в свою очередь, равно $8B$, где B — вращательная постоянная линейной молекулы CO_2 , равная $0,394 \text{ см}^{-1}$ [11].

Некоторый разброс значений расстояния между соседними компонентами вращательной структуры, полученный на эксперименте, обычно наблюдается и в экспериментах по СКР (см., например, [8]).

При увеличении давления CO_2 имеет место наложение вращательных линий и спектр искажается. Это демонстрируется рис. 4, б, где приведен спектр $|\chi^{(3)}(\omega_a=2\omega_1-\omega_2)|^2$ в районе того же резонанса, при давлении CO_2 20 атм. Заметно уширение основного колебательного перехода и компонент вращательной структуры. На этом же рисунке прописан более слабый по сравнению с основным колебательный переход второго порядка $01^{10}-03^{10}$ на частоте 1265 см^{-1} (указан стрелкой).

Используя величину экспериментально измеренной мощности антистоксовой компоненты АСКР на линии Ω_{R_2} при давлении CO_2 10 атм. $P_a=20$ Вт, мы смогли оценить величину дифференциального сечения СКР

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = 5 \cdot 10^{-31} \text{ см}^2/\text{ср}. \quad (1)$$

Для этого мы воспользовались формулой, взятой из [4]:

$$P_a = \frac{N^2 \lambda_1^4}{\pi^2 c^2 h^2 \Gamma^2} \left(\frac{d\sigma}{d\omega} \right)^2 P_1^2 P_2, \quad (2)$$

где N — плотность молекул; $R_{1,2}$ — мощности пучков накачки ($P_1=40$ кВт, $P_2=10$ кВт); $2\Gamma/2\pi c=0,5 \text{ см}^{-1}$ — ширина комбинационного резонанса [11]. Формула (2) справедлива для случая, когда длина фокальной области сфокусированных лучей накачки не превышает $l_{\text{ног}}$. Это условие заведомо выполнялось в наших экспериментах. Оценка (1) для $d\sigma/d\omega$ находится в удовлетворительном согласии с абсолютными измерениями сечения СКР [12].

Заключение

Таким образом, нами впервые проведено измерение колебательно-вращательной структуры дисперсионной кривой квадрата модуля кубической восприимчивости газообразного CO_2 в районе колебательных переходов второго порядка. Тем самым показано, что обычный вариант АСКР с использованием бигармонической накачки без изменений применим к изучению обертонов молекулярных колебаний в том случае, когда исследуемый резонансный вклад χ^R не является малым по сравнению с электронным нерезонансным вкладом χ^{NR} . Последнее имеет место, в частности, при наличии резонанса Ферми исследуемого обертона с интенсивным основным тоном одинаковой симметрии.

Высокая интенсивность антистоксова когерентно рассеянного сигнала позволяет фотографировать колебательно-вращательный спектр молекулярного газа за время, равное длительности импульса генерации задающего лазера (12 нс). Сделанная нами на основании данных АСКР оценка сечения спонтанного КР на линии $\Omega_{R_2}/2\pi c=1285,5 \text{ см}^{-1}$ находится в удовлетворительном согласии с данными абсолютных измерений в спектрах СКР.

1. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев. *ЖЭТФ*, **67**, 1306 (1974).
2. M. D. Levenson, N. Bloembergen. *Phys. Rev. B*, **10**, 4447 (1974).
3. R. T. Lynch, S. D. Kramer, H. Lotem, N. Bloembergen. *Optics Comms*, **16**, 372 (1976).
4. F. Moya, S. A. J. Druet, J.-P. E. Taran. *Optics Comms*, **13**, 169 (1975).
5. J. W. Nibler, J. R. McDonald, A. B. Harvey. Rep. IX Intern. Conf. Quant. Electr. Amsterdam, Netherlands, June, 1976; *Optics Comms*, **18**, 134 (1976).

6. R. E. Begley, A. V. Harvey, R. L. Byer, B. S. Hudson. *Appl. Phys. Letts.*, 25, 387 (1974).
7. Н. Н. Бадалян, Г. А. Вартанян, Н. И. Коротеев, Ю. С. Чилингарян. Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике, Тбилиси, «Мецниереба», 1976, т. II, с. 55; «Квантовая электроника», 3, 1850 (1976).
8. J. J. Barrett, R. F. Begley. *Appl. Phys. Letts.*, 27, 129 (1975).
9. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, Р. Ю. Орлов, И. Л. Шумай. «Письма в ЖЭТФ», 23, 276 (1976).
10. R. L. Byer, L. A. Kulevsky. Rep. IX Internat. Conf. Quant. Electr., Amsterdam Netherlands, June, 1976.
11. Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.
12. D. G. Fouché, R. K. Chang. *Appl. Phys. Letts.*, 18, 579 (1971).

Ереванский государственный университет
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9 ноября 1976 г.

G. V. Azizbekyan, N. N. Badalyan, N. I. Koroteev, K. A. Nersesyan, M. A. Khurshudyan, Yu. S. Chilingaryan. **Detection of Overtones of Vibration-Rotational Molecular Transitions by the Coherent Active Spectroscopy Method.**

Results are reported of the experiment on resolving the rotational structure of vibration-rotational band of carbon dioxide molecules in the region of low-frequency Fermi doublet component by means of the coherent active spectroscopy method. An experimental unit is described in which active spectra have been excited by the second harmonic radiation of Nd³⁺: YAG frequency laser and tunable dye laser. The measurement has been made of the vibration-rotational structure of the $|\chi^3(\omega_s=2\omega_1-\omega_2)|^2$ dispersion curve in gaseous CO₂ near the first overtone Π_{II} of molecular vibration. From the obtained results the value of spontaneous Raman scattering differential cross section is estimated to be $d\sigma/d\omega \approx 5 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{srad}$.