

П.А. Коротков, Л.М. Овандер

ОБЕРНЕНЕ КОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА

Представлено експериментальні результати дослідження спектрів ОКР широкого кола речовин (30 рідин і 4 кристали). Проведено оцінку коефіцієнта "поглинання" ОКР методом квантової електродинаміки і наводиться його експериментальна залежність від потужності накачки. Обговорено співставлення результатів теорії та експерименту.

Процеси, що сприяють виникненню КР світла, як правило, визначають спостереження його у спектрі випромінювання. Але при деяких умовах збудження лінії ОК можна отримати і у спектрі поглинання. Цей ефект отримав назву – обернене комбінаційне розсіювання (ОКР). Думку про існування ОКР вперше було висловлено ще у 1930 р. Ландсбергом, і разом з Баришанською була зроблена спроба його спостереження [1], теоретично це явище ОКР викладено Плачеком у 1934 р. [2]. Але тільки після виникнення лазерів, вперше у 1964 р. Джонсон і Стоїчев [3] надійно зареєстрували ОКР. Спектри ОКР були отримані при одночасному впливі на досліджуєму речовину лазерним випромінюванням та континуума, який перекривав спектральну область частот, що була зайнята антистоксовими коливаннями КР, збудженими лазерним випромінюванням.

Ефект ОКР може мати місце як у антистоксовій, так і у стоксовій області.

Враховуючи умови заселеності коливальних рівнів, реалізація стоксового процесу ОКР експериментально більш складна. У 1965 р. Дюмартин із співавторами [4] спостерігали ОКР у стоксовій області на коливанні бензолу 992 см^{-1} , потім у 1966 р. Дюардо і Джонсон [5] при збудженні досліджуємої речовини другою гармонікою неодимового лазера ($\lambda = 528,9\text{ нм}$) отримали широку полосу коливання С-Н ВКР у антистоксовій області (континуум) та на її фоні лінію ОКР С-Н.

Відмітимо, що ефект ОКР у аналітичних цілях має перевагу над спонтанним комбінаційним розсіюванням (СКР) у силу того, що повний спектр молекули можна отримати за дуже малий проміжок часу, близько $10^{-10} - 10^{-8}\text{ с}$, та над вимушеним комбінаційним розсіюванням (ВКР) у тому, що спектр ОКР значно інформаційніший.

Будемо розглядати поле випромінювання та молекулу як єдину систему, і переходи у ній здійснюються під дією оператора взаємодії випромінювання та молекули.

Початковий стан системи являє собою набір m фотонів відносно інтенсивного випромінювання з частотою ω та інший набір N фотонів інтенсивного випромінювання з частотою Ω . Молекула знаходиться у початковий момент часу в основному стані.

Внесок в ОКР дає перехід зі зникненням фотона з набору m та появою фотона у наборі N . Ймовірність цього переходу пропорційна величині

$$W = Qn(n_0 + 1), \quad (1)$$

де n та n_0 – числа заповнення відповідно для слабкого та сильного випромінювання;

Q – модуль-квадрат матричного елемента переходу, який визначає інтенсивність звичайного СКР, і він може бути оцінений, якщо відомо поперечник розсіювання у СКР.

У згаданому переході буде мати місце закон збереження енергії.

$$\hbar\omega = \hbar\Omega_1 + \hbar\Omega,$$

де Ω_1 – частота коливального стану, що бере участь у процесі КР.

Вважаючи в (1) $n_0 = 0$, отримуємо ймовірність СКР у вигляді:

$$W_0 = Qn. \quad (2)$$

Значить, відношення інтенсивності "корисного" поглинання, що визначається формулою (1), до фону (формула (2)) буде рівне $n_0 + 1$. Об'ємна густина фотонів $\frac{N}{V}$ зв'язана з відповідним числом заповнення n рівністю:

$$\frac{N}{V} = n \frac{\omega^2 \Delta\omega \Delta\varphi}{(2\pi)^3}, \quad (3)$$

де $\Delta\omega$ и $\Delta\varphi$ – частотний та кутовий інтервали відповідно;
 c – швидкість світла.

Потужність світового потоку записується у вигляді:

$$P = \hbar\omega Sc \frac{N}{V}, \tag{4}$$

де S – розріз потоку фотонів.

Скориставшись (3) та (4), отримаємо для числа заповнення наступний вираз:

$$n = \frac{(2\pi)^3 c^3 P}{\hbar\omega^3 \Delta\omega \Delta\varphi S} \tag{5}$$

Знайдемо спочатку коефіцієнт поглинання, що відповідає ОКР.

Оцінити Q важко, тому що відсутня інформація про величину вхідних у нього матричних елементів оператора імпульсу чи дипольного моменту. Тому нижче буде розглядатися величина пропорційна Q – поперечник розсіювання $\sigma = bQ$, де b – деякий коефіцієнт.

Число розсіяних фотонів N_1 за одиницю часу у тілесний кут $\Delta\varphi$ може бути записано у вигляді:

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma I \Delta\varphi, \tag{6}$$

де $I = c \left(\frac{N}{V} \right)$ – потік фотонів “слабкого” первинного випромінювання. Для отримання

коефіцієнта поглинання, котрий має розмірність оберненої довжини, слід в (6) припустити, що $\Delta\varphi = 4\pi$, і врахувати, що $\frac{dN_1}{dx} = \frac{1}{c} \frac{dN_1}{dt}$, а в одиниці об'єму знаходиться $\frac{N_2}{V}$ розсіюючих центрів. В результаті знаходимо число фотонів, які залишають первинне випромінювання:

$$- \frac{dN}{dx} = 4\pi\sigma \frac{N_2}{V} N, \tag{7}$$

(знак мінус у (7) тому, що число фотонів первинного випромінювання зменшується), та коефіцієнт поглинання, що вимірюється у см^{-1} для СКР, дорівнює:

$$\gamma_{\text{скр}} = 4\pi\sigma \frac{N_2}{V}. \tag{8}$$

Припустивши, що $\sigma \sim 10^{-31} \text{ см}^2$ і $N_1/V \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$, отримаємо $\gamma_{\text{скр}} \sim 10^{-9} \text{ см}^{-1}$.

Коефіцієнт поглинання для ОКР являє собою ту ж саму величину (8), помножену на числа заповнення “сильного” випромінювання, які визначаються формулою (5). В результаті отримаємо:

$$\gamma_{\text{окр}} = 2\sigma \frac{N_2 (2\pi)^4 c^2 P_0}{\hbar\omega^3 \Delta\omega \Delta\varphi S} \tag{9}$$

Прийнявши у цій формулі $P/S \sim 10^7 \text{ Вт/см}^2$, $\omega \sim 3 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $\Delta\omega \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$, $\Delta\varphi \sim 10^{-2}$, $\hbar \sim 10^{-34} \text{ Джс}$, отримаємо, що коефіцієнт поглинання буде порядку $\gamma^{(0)}_{\text{окр}} \sim 10^2 \text{ см}^{-1}$.

Причини, через які коефіцієнт поглинання виходить таким невірогідно великим, полягають в наступному.

Ефект ОКР є параметричний процес, коли прямий перехід $n, n_0 \longrightarrow n - 1, n_0 + 1$, ймовірність якого пропорційна $n(n_0 + 1)$, супроводжується зворотним процесом, який має таку ж ймовірність. Але зворотний процес є менш ймовірним, оскільки N_0 – число фотонів “сильного” випромінювання, що входять у розсіювальне середовище, відрізняється від N'_0 – числа фотонів, що виходять з нього. Тому (9) необхідно домножити на коефіцієнт $1 - \frac{N'_0}{N_0}$.

За оцінками авторів $1 - \frac{N'_0}{N_0} \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$, значить $\gamma_{\text{окр}} \sim 10^{-2} \div 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, що, згідно з порядком величини, співпадає з експериментальними даними.

Нами вперше були отримані антистоксові спектри ОКР більш як десяти рідин та їх сумішей, що представлені у таблиці 1.

В експериментах по вивченню спектрів ОКР монокристалів нами вперше (нам відома тільки праця Макларена і Стоїчева [6], у якій спостерігався спектр ОКР на монокристалі алмазу, де

було зареєстровано лінію 1332 см^{-1}) отримані спектри ОКР монокристалів кварцу, стильбену, кальциту, *n*-нітроаніліну.

Лінії спектрів ОКР, що спостерігалися, викладені у таблиці 2.

Таблиця 1

Частоти коливань у спектрах ОКР

№ п/п	Речовина	$\nu_{\text{ОКР}}, \text{см}^{-1}$
1.	Бензол	992
2.	Толол	1004, 1030
3.	Бромбензол	1000, 1020
4.	Хлорбензол	1001, 1024
5.	Етилбензол	1000, 1029
6.	Нітробензол	1345
7.	Кумол	1000
8.	Бензиловий спирт	1002
9.	О-ксилол	735, 1384
10.	П-ксилол	829
11.	М-ксилол	729, 1000
12.	Піридин	990, 1030
13.	Нітрометан	915
14.	Стірол	635, 783, 1000, 1610
15.	Бромоформ	222, 540
16.	Тетрахлоретилен	349, 447, 512, 1571
17.	Бензол-бромбензол	992, 1000, 1020
18.	Бензол-о-ксилол	606, 735, 992, 1052, 1178, 1223, 586, 1690
19.	Бензол-нітробензол	992, 1345
20.	Бензол-вуглеводень чотирехлор	992, 458
21.	Бензол-бензиловий спирт	992, 1001
22.	Бензол-нітрометан	992, 915
23.	Сірковуглець-о-ксилол	656, 735
24.	Піридин-вуглець чотирехлор	458, 990, 1030
25.	Толуол-м-ксилол	1000, 1004, 1030
26.	Піридин-вода	990, 997, 1030
27.	Тетрахлоретилен-о-ксилол	447, 512, 735, 1384
28.	Толуол-ізобутиловий спирт	1004, 1030
29.	Циклогексан-піридин	802
30.	Бензол-хлороформ	675, 992

Таблиця 2

ОКР монокристалів

N п/п	Речовина	$\nu_{\text{ОКР}}, \text{см}^{-1}$
1.	Кварц	466
2.	Кальцит	714, 1086
3.	<i>n</i> -нітроанілін	640, 887, 1100, 1175, 1276, 1330
4.	Стильбен	612, 997, 999, 1183, 1190, 1327, 1572, 1340, 1443, 1593, 1632

У спектрі ОКР монокристала кварцу (розмір $50 \times 10 \times 10 \text{ мм}$) ми спостерігали лінію 466 см^{-1} , яка є найбільш інтенсивною у спектрі СКР.

Ефективність "поглинання" цієї лінії суттєво залежить від орієнтації поляризації лазерного випромінювання та континуума. Так, інтенсивність "поглинання" цієї лінії приблизно у два рази зменшується, якщо випромінювання та континуум були лінійно поляризовані та проходили крізь кристал як незвичайні хвилі, порівняно з тим, коли вони проходили скрізь кристал як звичайні хвилі. Аналогічне явище має місце і у випадку кальциту.

На прикладі монокристалів стильбену і пара-нітроаніліну була вивчена залежність спектрального складу ОКР від довжини зразка. Наприклад, при довжині кристала пара-нітроаніліну 1 см у спектрі ОКР спостерігається лише коливання 1276 см^{-1} (найбільш інтенсивне у спектрі СКР), збільшення довжини кристала до 3 см дозволило зареєструвати додатково п'ять ліній (таблиця 2).

Нами також були проведені дослідження спектрів ОКР у полі кристала. На прикладі бензолу, де була зареєстрована лінія 992 см^{-1} , і було визначено, що для розвитку стоксового процесу ОКР необхідно мати розмір зернят не менш $100 - 300 \text{ мкм}$.

Насамкінець відзначимо, що нами були виконані вимірювання значень коефіцієнтів поглинання континуума γ на лініях ОКР. Так, для лінії бензолу 992 см^{-1} він виявився рівним порядку 10^{-3} см^{-1} . Взагалі кажучи, це приблизне значення γ , оскільки воно залежить від потужності збуджуючого випромінювання.

Мінімальна концентрація, яка була знайдена нами за спектрами ОКР, складає 10^{-2} мол/літр бензолу у гептані. Лау з співавторами [7], використовуючи пристрій внутрішньорезонаторного типу, за допомогою ОКР зареєстрував домішку родамиду 6Ж в етанолі при кімнатній температурі $10^{-2} - 10^{-3}$ мол/літр. Отримані напівкількісні результати добре пов'язуються з оцінками теорії.

Явище ОКР, як видно, знаходиться у стадії початкового вивчення. Та вже отримані дані дозволяють з певністю сказати, що за допомогою його можливо досить ефективно досліджувати коливальні спектри молекул. Так, використання їх є особливо цінним при спостереженні за реакціями, що швидко здійснюються, виникаючими деформаціями електронних оболонок молекул завдяки накладанню електричних та магнітних полів і т. д.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Ландсберг Г.С. Избранные труды. – М., 1959. – 112 с.
2. Плачек Г. Рэлеевское рассеяние и раман-эффekt. – Харьков – Киев: ОНТИ, 1935. – 173 с.
3. Jones W.Y., Stoicheff B.P. Inverse Raman Specters: induced absorption with optical frequencies // Phys. Rev. Lett. – 1964. – V. 13. – P. 657–660.
4. Dumartin S., Oksegorn B., Vogar V. Essai d'interpretation des spectres Raman inverses stimules // Compt. Rend. Acad. Sci. – 1965. – V. 261. – P. 3767–3771.
5. Duardo J.A., Jonson F.M. and El-Says M.A. A new method for observing the inverse Raman(absorption) spectra // Phys.Lett. – 1966. – V. 21, № 2. – P. 168–169.
6. Makonillan A.K., Stoicheff B.P. Induced absorption spectre with optical frequencies // Phys. of Quent. Electron. New-York. – 1966. – P. 192–600.
7. Gadov P., Lau A., Thyg Ch. at al. The inverse Raman scettering in mixture // Opt. Communs. – 1971. – V.4. – № 3. – P. 226–227.

КОРОТКОВ Павло Андрійович – доктор фізико-математичних наук, професор радіофізичного факультету Київського Національного університету.

Наукові інтереси:

- молекулярна спектроскопія;
- біофізика.

ОВАНДЕР Лев Миколайович – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики Житомирського інженерно-технологічного інституту.

Наукові інтереси:

- фізика твердого тіла;
- філософія, психологія.