

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ АКТИВНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

А.Ф.Банишев, А.Г.Сухарев, А.Т.Суходольский

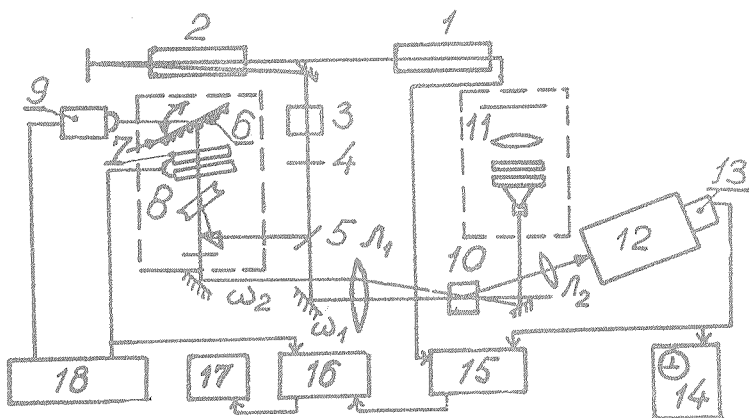
УДК 543.42

Предложена новая модификация метода активной спектроскопии и описана созданная для этих целей экспериментальная установка, в которой исследуется сигнал, пропорциональный дифференциалу контура линии, а регистрация осуществляется методом синхронного детектирования на частоте периодического свипирования длины волны возбуждающего излучения.

Метод активной спектроскопии комбинационного рассеяния света (АСКР) основан на нелинейном оптическом смешении трех волн типа $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_2$ при условии, что $\omega_1 - \omega_2 \sim \Omega$, где Ω — частота комбинационного резонанса. Регистрируемый антистоксов сигнал описывается кубической нелинейной восприимчивостью $\chi^{(3)}(\omega_1 - \omega_2)$, которую можно представить в виде $\chi^{(3)} = \chi^{(3)NR} + \chi^{(3)R} / 1$, где $\chi^{(3)NR}$ — нерезонансная, чисто электронная кубическая восприимчивость, $\chi^{(3)R}$ — резонансный вклад в $\chi^{(3)}$, обусловленный движением ядер. Информация об исследуемом переходе содержится в $\chi^{(3)R}$, а $\chi^{(3)NR}$ играет роль фона, который для случая слабых комбинационных резонансов или для спектров примесей имеет значительную величину /2/. Это ограничивает применение активной спектроскопии для аналитических целей, поэтому представляют интерес поиски методов компенсации и исключения фона /3/.

В настоящей работе предлагается новая модификация метода активной спектроскопии — дифференциальная активная спектроскопия комбинационного рассеяния (ДАСКР) и описывается созданная для этих целей экспериментальная установка. Суть метода ДАСКР состоит в том, что контур линии рассеяния записывается при медленном сканировании частоты ω_2 ,

которая одновременно быстро свиврируется вблизи своего среднего значения ω_2^0 по периодическому закону $\omega_2 = \omega_2^0 + \Delta\omega_2 \cos(\Omega_S t)$. Регистрация осуществляется методом синхронного детектирования на частоте свиврирования Ω_S , при этом сигнал в каждой точке контура линии пропорционален дифференциалу функции, описывающей контур линии $u_c \sim \sim (\chi^{(3)})' \Delta\omega_2$ при условии, что величина девиации частоты $\Delta\omega_2 < \Gamma$, где Γ - полуширина линии. Заметим, что производная по частоте от $\chi^{(3)NR}$ равна нулю, поэтому в спектре ДАСКР не содержится фонового вклада, обусловленного $\chi^{(3)NR}$, а также вкладов обусловленных люминесценцией и оптическими засветками, поскольку регистрация ведется на частоте Ω_S .



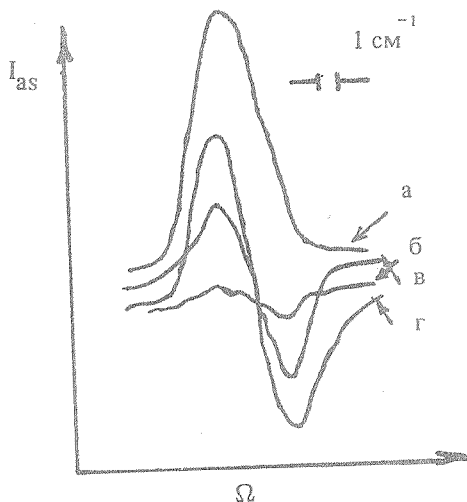
Р и с. 1. Блок-схема экспериментальной установки

Блок-схема экспериментальной установки, созданной для целей ДАСКР в конденсированных средах представлена на рис. 1. В качестве задающего генератора служил лазер (1) на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом, работающий в режиме ТЕМ₀₀ моды с модуляцией добротности кристаллом LiF с F₂⁻ центрами окраски. После двухпроходного усилителя (2) излучение послалось в удвоитель (3) (кристалл СДА) и после фильтра (4) его вторая гармоника использовалась в качестве возбуждающего излучения на частоте ω_1 . При этом часть излучения второй гармоники отводилось зеркалом (5) для накачки перестраиваемого лазера на красителе (ПЛК) (8). Созданный

по традиционной схеме ПЛК включал дифракционную решетку 1200 шт/мм (6) и эталон Фабри - Перо (7), которые служили для сужения ширины линии генерации и перестройки ω_2 . Изменение частоты генерации по закону необходимому для ДАСКР осуществлялось программно с помощью ЭВМ "Электроника -60" (18) путем подачи через интерфейс управляющих импульсов на шаговый двигатель (9) и напряжения на пьезокерамику эталона Фабри - Перо. С помощью линзы L_1 излучение на частотах ω_1 и ω_2 фокусировалось на исследуемый образец (10). Рассеянное излучение фокусировалось линзой L_2 на щель монохроматора (12) и затем регистрировалось ФЭУ (13) и осциллографом (14). Для постоянного контроля спектра генерации ПЛК применялась система визуальной регистрации спектра (11), которая включала эталон Фабри - Перо с фиксированной базой, рассеивающую и собирающую линзы и экран.

Для получения сигнала, пропорционального дифференциалу линии АСКР, использовалось двойное интегрирование импульсного сигнала с ФЭУ. Первое интегрирование сигнала с постоянной τ_1 осуществлялось в стробируемом интеграторе (15) (boxcar), на который подавались также импульсы строба с задающего генератора. Второе интегрирование и выделение сигнала на частоте Ω_s осуществлялось в синхронном детекторе (16), куда поступало также опорное напряжение от ЭВМ. Постоянная второго интегрирования τ_2 определяла полосу частот регистрируемых вблизи Ω_s . При этом постоянные интегрирования были связаны с периодом повторения лазерных импульсов t_u и временем записывания контура линии t_s следующим образом $t_s > \tau_2 > \tau_1 > t_u$. Заметим, что для улучшения соотношения сигнал/шум необходимо уменьшить полосу регистрируемых частот, а следовательно увеличить τ_2 , что неизбежно приведет к увеличению t_s и времени получения спектров ДАСКР.

Особенностью ДАСКР является то, что амплитуда регистрируемого сигнала зависит не только от величины $\chi^{(3)}$, вернее ее производной по ω_2 , а и от величины девиации частоты $\Delta\omega_2$. Поскольку для аналитических целей необходимо получение максимальных уровней сигнала без искажения контура линии мы исследовали деформацию линии ДАСКР при изменении $\Delta\omega_2$. Были получены спектры ДАСКР на полносимметричном колебании A_{1g}



Р и с. 2. Спектры, полученные в кристалле кальцита ($\Omega = 1086 \text{ см}^{-1}$): а - спектр полученный методом АСКР; б, в, г - спектры ДАСКР полученные при величинах $\Delta\omega_2$ равных $1, 5, 10 \text{ см}^{-1}$, соответственно

(1086 см^{-1}) в кристалле кальцита (рис. 2). Оказалось, что при увеличении $\Delta\omega_2$, амплитуда сигнала увеличивается примерно до $\Delta\omega_2 \sim \Gamma$ по линейному закону, а затем величина сигнала не изменяется, а контур линии искажается. Следовательно следует выбирать $\Delta\omega_2 \sim \Gamma$.

В заключение отметим, что ДАСКР может найти применение для регистрации слабых примесей в растворах, загрязнений в атмосфере и т.п.

Поступила в редакцию 27 июля 1983 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.А. Ахманов, Н.И. Коротеев, Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света, "Наука", М., 1981 г.
2. А.Ф. Бункин, С.Г. Иванов, Н.И. Коротеев, Письма в ЖЭТФ, 24, 468 (1976).
3. А.Ф. Бункин, Н.И. Коротеев, УФН, 134, 93 (1981).