

ГИПЕРКОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ПОЛЯРИТОНАХ В ЖИДКОМ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

В.Н.Денисов, Б.Н.Маврин, В.Б.Подобедов, Х.Е.Стерин

Сообщается о первом наблюдении рассеянного света на колебательных поляритонах в жидкости. При малых углах рассеяния ($0 \div 3^\circ$) получена перестройка частоты поляритона в спектрах гиперкомбинационного рассеяния четыреххлористого углерода от 130 до 750 см^{-1} на нижней ветви и от 866 см^{-1} и выше на верхней ветви.

Гиперкомбинационное рассеяние на колебательных поляритонах (ГКРП), в принципе, разрешено как в centrosymmetric, так и неcentrosymmetric средах. Ранее ГКРП наблюдалось в кристаллах и стеклах^{1,2}. В настоящей работе ГКРП исследовалось в жидкости.

Наблюдение ГКРП в стеклах показало, что отсутствие дальнего порядка (трансляционной инвариантности) не исключает существования колебательных поляритонов и их дисперсионных зависимостей в стеклах. В жидкости, кроме отсутствия дальнего порядка, следует учитывать тепловые движения частиц (молекул) (поступательные движения, переориентации), т.е. движения, имеющие малые времена релаксации $\tau \sim 10^{11} \div 10^{12}$ сек (в стеклах τ в $\sim 10^{13} \div 10^{14}$ раз больше, чем в жидкости). Известно, что тепловые движения частиц жидкости приводят к сильному затуханию поперечных акустических колебаний^{3,4}. В случае оптических колебаний в жидкости, период колебаний (10^{14} сек) которых значительно мень-

ше τ , влияние теплового движения на колебательные спектры хотя и заметно, но менее существенно, чем для акустических колебаний⁵.

Необходимым условием экспериментального наблюдения поляритонного эффекта (зависимость частоты поляритона от угла рассеяния θ) является наличие в среде, в нашем случае – в жидкости, как поперечных, так и продольных дипольных колебаний и существование заметного продольно-поперечного расщепления Δ_{LT} этих колебаний. Величина Δ_{LT} определяется силой осциллятора дипольного колебания. Мы не нашли в литературе сообщений о наблюдении расщеплений Δ_{LT} в жидкостях, хотя оно и предсказывалось в⁶.

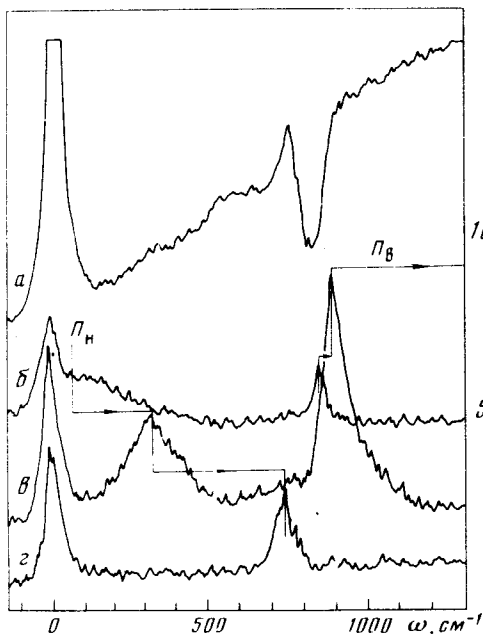


Рис.1.

Рис.1. Спектры ГРП в CCl_4 : а – $\theta = 0^\circ$ ($\Delta\theta = 5^\circ$), б – $\theta = 0^\circ$, в – $\theta = 0.9^\circ$, г – $\theta = 2.35^\circ$. Спектры б – г получены при угловом разрешении $\Delta\theta = 0.4^\circ$. Стрелками показано смещение поляритонов на нижней (П_H) и верхней (П_B) ветвях с ростом угла рассеяния θ

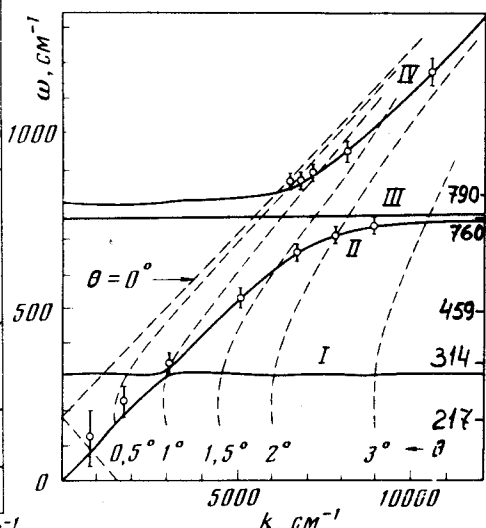


Рис.2.

Рис.2. Дисперсионные кривые поляритонов в CCl_4 : сплошные линии – расчетные кривые $\omega(k)$, точки – экспериментальные значения $\omega(k_i)$. I – III – нижние поляритонные ветви, IV – верхняя ветвь. Пунктирные кривые – семейство расчетных кривых $\omega_\theta(k)$ при заданных углах $\theta = \text{const}$. Числа справа – частоты линий комбинационного рассеяния света в жидком CCl_4 ("свободных" молекул)

Тепловое движение молекул в жидкости может привести к уширению линий поляритонов как в ω -пространстве ($\Delta\omega \sim 1/\tau$), так и в k -пространстве (Δk). Уширение Δk фактически отражает величину несохранения волнового вектора поляритона в процессе ГРП и может быть представлено как

$$\Delta k \sim \left(\tau \frac{d\omega}{dk} \right)^{-1},$$

где $d\omega/dk$ – групповая скорость поляритона. Пока частота поляритона заметно отличается от частоты ω_T поперечного колебания $d\omega/dk$ близка к скорости света и величина Δk может быть очень малой. Вблизи ω_T групповая скорость поляритона сильно уменьшается и в связи с этим представляет интерес вид поляритонных спектров в области ω_T -колебаний.

Нами исследовано ГРП в четырехлористом углероде (CCl_4) под малыми углами рассеяния $\theta = 0 \div 3^\circ$. Для наблюдения рассеянного света под малыми углами θ использовалась

та же схема с кольцевыми диафрагмами, что и в ^{1,2}. Углы сбора $\Delta\theta$ рассеянного света, прошедшего через кольцевые диафрагмы, и угол расходимости возбуждающего излучения составляли по $\sim 0,4^\circ$.

Спектр ГКР CCl_4 при $\theta = 90^\circ$ состоит из двух линий ~ 310 и 780 см^{-1} , из которых высокочастотная более интенсивна ⁷. Обе линии относятся к дипольным колебаниям тетраэдра CCl_4 . Спектр ГКР, полученный при наблюдении вперед ($\theta = 0^\circ$, $\Delta\theta = 5^\circ$) (рис.1, а), имеет совершенно другую структуру: непрерывный фон, простирающийся от малых частот и интенсивность которого растет с частотой. Лишь в области $800 - 850 \text{ см}^{-1}$ наблюдается провал в интенсивности фона. Различия структуры спектров ГКР при изменении угла рассеяния θ уже указывают на существование зависимости интенсивности линий CCl_4 от величины волнового вектора колебательных состояний.

При увеличении углового разрешения ($\Delta\theta \approx 0,4^\circ$) в спектрах ГКР на месте непрерывного фона (рис.1, а) появляются две полосы, положения максимумов которых зависят от угла θ (рис.1, б - г). С ростом θ низкочастотная полоса смещается от 130 до 750 см^{-1} . Высокочастотная полоса 870 см^{-1} при $\theta = 0^\circ$, с ростом θ быстро смещается в сторону больших частот. Указанные особенности свидетельствуют, что высокочастотная полоса соответствует поляритонам верхней ветви, а низкочастотная — поляритонам нижних ветвей. Увеличение ширины линии поляритонов на верхней ветви связано с ростом ширины угловой аппаратной функции. И выбор столь малого для ГКР угла сбора рассеянного света $\Delta\theta = 0,4^\circ$ был продиктован стремлением уменьшить вклад угловой аппаратной функции в видимую ширину линии поляритона. Тем не менее на верхней ветви при $\theta > 1,6^\circ$ поляритонные полосы оказались настолько широкими, что было практически невозможно определить положения их максимумов.

По измеренным значениям $\omega(\theta_i)$ были вычислены соответствующие им $\omega(k_i)$ для поляритонов нижней и верхней ветви поляритонов (рис.2, точки). Для расчета ожидаемого хода поляритонных кривых $\omega(k)$ (рис.2, сплошные линии) использованы данные ИК спектров ⁸. Известно, что полоса ИК поглощения $\sim 780 \text{ см}^{-1}$ более чем в 100 раз интенсивнее всех других полос и имеет два максимума примерно равной интенсивности ($\omega_{T1} = 759 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{T2} = 783 \text{ см}^{-1}$). Из данных ⁸ об оптических постоянных ($\hat{n} = n + ik$) CCl_4 в области $720 - 822 \text{ см}^{-1}$ были найдены не только частоты поперечных (ω_{T1} и ω_{T2}), но и продольных колебаний ($\omega_{L1} = 769 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{L2} = 803 \text{ см}^{-1}$). Рис.2 показывает удовлетворительное совпадение экспериментальных точек с расчетными зависимостями дисперсии $\omega(k)$.

На тех участках поляритонных кривых, где групповая скорость поляритонов значительно меньше скорости света (на нижнем участке верхней ветви и на верхнем участке нижней ветви), линии поляритонов оказались довольно узкими. Это позволяет полагать, что тепловое движение молекул в жидкости не приводит к значительному несохранению волнового вектора поляритона в процессе рассеяния света.

Литература

1. Денисов В.Н., Маеврин Б.Н., Подобедов В.Б., Стерин Х.Е. Письма в ЖЭТФ, 1980, 31, 111.
2. Денисов В.Н., Маеврин Б.Н., Подобедов В.Б., Стерин Х.Е. Письма в ЖЭТФ, 1980, 32, 340.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
4. Старунов В.С., Тиганов Е.В., Фабелинский И.Л. Письма в ЖЭТФ, 1967, 5, 317.
5. Сушинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, М.: Наука, 1969.
6. Galeener F.L., Lucovsky G. Phys. Rev. Lett., 1976, 37, 1474.
7. Schmid W.J., Schröter H.W. Chem. Phys. Lett., 1977, 45, 502.
8. Золотарев В.М. ОМП, 1976, №8, 46.