

## Резонансное вынужденное комбинационное рассеяние органических красителей в многократно рассеивающей среде как возможный метод определения их колебательного спектра

В.П.Ящук, Е.А.Тихонов, А.О.Букатарь, О.А.Пригодюк, А.П.Смалюк

*Рассмотрен метод получения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) из спектров хаотической генерации органических красителей. Метод апробирован на родамине 6Ж как эталонном красителе. Полученный спектр КРС хорошо согласуется с аналогичными спектрами, полученными известными методами, однако является более структурированным, что позволяет установить наличие скрытых линий. Большая детализация этого спектра обусловлена интерференцией комбинационно рассеянного и усиленного спонтанного излучения молекул красителя в пределах средней длины свободного пробега фотонов. Преимущество метода – люминесценция красителя не препятствует, а способствует наблюдению линий КРС, что позволяет работать в стоковой области и упрощает измерения.*

**Ключевые слова:** резонансное вынужденное комбинационное рассеяние, хаотическая генерация, спектр комбинационного рассеяния света, органический краситель, многократно рассеивающие среды, везикулярные пленки, усиленное спонтанное излучение.

### 1. Введение

Получение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) органических красителей усложнено их сильной люминесценцией, на фоне которой трудно регистрировать малоинтенсивное (менее 0.01% от интенсивности люминесценции) КРС. Эта проблема решается с помощью нескольких достаточно сложных методов. Самым распространенным является метод SERRS (Surface Enhanced Resonance Raman Scattering) [1, 2], в котором благодаря размещению исследуемых молекул на шероховатой металлической поверхности или металлических наночастицах достигается существенное увеличение вероятности КРС. Однако, для того чтобы основной вклад в свечение давали молекулы на поверхности, необходимо использовать крайне малые концентрации исследуемого вещества, что сильно уменьшает сигнал и требует применения чувствительных методов регистрации.

Другим методом получения спектров КРС является обращенное комбинационное рассеяние, в котором линии КРС проявляются в виде провалов в сплошном спектре зондирующего излучения в антистоксовой области, где свечение люминесценции отсутствует [3]. Использование этого метода требует наличия двух синхронизированных интенсивных источников излучения, один из которых дает монохроматическое излучение, а другой – сплошной спектр. Достаточно сложным является метод активной спектроскопии комбинационного рассеяния (АСКР) [4], требующий применения как минимум двух синхронизированных лазеров, один из которых допускает плавную перестройку частоты излучения генерации.

Недавно было показано [5, 6], что в активных средах с многократным рассеиванием (СМР) линии КРС красителей могут наблюдаться в спектрах так называемой хаотической генерации (ХГ). Последняя возникает благодаря тому, что при диффузионном режиме распространения света в среде усиление и потери излучения пропорциональны соответственно объему активной области и площади ограничивающей ее поверхности. Поэтому, расширяя активную область (увеличивая накачку), можно достичь превышения усиления над потерями и, следовательно, размножения фотонов в среде [7]. Многократное рассеяние, увеличивая время пребывания фотона в активной среде, обеспечивает положительную обратную связь, которая в диффузном режиме распространения света является нерезонансной и осуществляется только по интенсивности [8, 9]. В этом режиме, который реализуется в типичных для СМР условиях:  $\bar{l}_m \gg \bar{l}_f \gg \lambda$  ( $\bar{l}_m$ ,  $\bar{l}_f$  и  $\lambda$  – характерный размер среды, средняя длина свободного пробега фотонов и длина волны соответственно), рассеянные волны некогерентны, влияние интерференции несущественно, и потому спектр вынужденного излучения является сплошным. Однако ширина этого спектра и особенно динамика его сужения с увеличением мощности накачки подобны тем, которые проявляются в однородных лазерных средах на органических красителях [10]. Это дает основания говорить о генерации, развивающейся в произвольных направлениях вдоль случайных траекторий рассеянного излучения; такая генерация называется хаотической.

Интенсивное излучение ХГ способствует возникновению вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) света, которое проявляется на всех комбинационных частотах, попавших в спектр ХГ [6, 11]. Согласно [11] этот двуединый процесс может быть представлен как особый случай АСКР, в котором вторая составляющая бихроматической накачки – излучение ХГ на стоковых частотах – образуется в самом образце. Такой механизм объясняет все наблюдаемые особенности этого эффекта. В частности, упомянутое проявление всех комбинационных частот происходит благодаря сплошному спектру этой составля-

В.П.Ящук, А.О.Букатарь, О.А.Пригодюк, А.П.Смалюк. Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, физический факультет, Украина, 01601 Киев, ул. Владимирская, 64; e-mail: yavasil@ukr.net

Е.А.Тихонов. Институт физики НАН Украины, Украина, 03028 Киев, пр-т Науки, 46

Поступила в редакцию 14 марта 2011 г., после доработки – 28 июля 2011 г.

ющей. Заметим, что для протекания процесса необходимо лишь совпадение стоксовых линий КРС со спектром ХГ (эффективным контуром усиления красителя в СМР). Как следствие, эффект наилучшим образом проявляется в высокоэффективных лазерных красителях, что подтверждается экспериментально. Это отличает его от резонансного вынужденного рассеяния с возбужденных состояний, для протекания которого принципиальным является характер уширения и время жизни возбужденных состояний молекулы красителя [12] и, кроме того, необходим резонанс рассеянного излучения с люминесцентным. Поэтому эффект должен наблюдаться в пределах всего спектра люминесценции красителя, а не только контура усиления.

В результате упомянутых выше процессов формируется спектр ХГ, имеющий две составляющие, которые отличаются механизмом и спектром излучения: одна часть излучения имеет широкий сплошной спектр ( $\Delta\lambda = 7-20$  нм), обусловленный вынужденным излучением молекул красителя, а другая часть – квазилинейчатый спектр с относительно узкими линиями, обусловленными ВКР. Оба процесса протекают одновременно и влияют друг на друга, формируя общий квазилинейчатый спектр.

Используя этот спектр, можно найти спектр КРС. В настоящей статье на основе описанного выше механизма формирования излучения ХГ красителей разработана и апробирована методика определения их спектра КРС.

## 2. Методика определения спектров КРС по спектрам ХГ

Для правильного нахождения спектра КРС из спектра ХГ необходимо учитывать взаимовлияние вынужденного излучения и ВКР, поскольку приращение интенсивности излучения на комбинационной частоте, даваемое каждым из процессов, обусловлено общим полем на этой частоте. Если предположить, что интенсивности обоих излучений (вынужденного и ВКР) суммируются, их вклады в общую интенсивность излучения на комбинационной частоте определяются дифференциальными уравнениями, которые описывают усиление света в результате вынужденных процессов излучения и рассеяния [11]. Тогда выражение для интенсивности излучения ХГ  $I_{RL}(\omega)$  можно представить в виде

$$I_{RL}(\omega) = I_{lum}(\omega) G_{sc}(\omega) G_{ss}(\omega), \quad (1)$$

где  $I_{lum}(\omega)$  – спектральный контур спонтанного излучения (люминесценции), а  $G_{sc}(\omega)$  и  $G_{ss}(\omega)$  – контуры усиления, обусловленные вынужденным излучением и ВКР соответственно.

Заметим, что оба вида излучения, образовавшиеся на средней длине свободного пробега, когерентны между собой, поэтому напряженности полей этих парциальных волн должны суммироваться. Однако в СМР с диффузным режимом распространения излучения эта когерентность нарушается после каждого упругого рассеяния на частицах. Поэтому суммарное излучение каждого вида и их общее излучение должны формироваться в результате сложения интенсивностей так же, как это происходит при ХГ из-за нерезонансной обратной связи [7, 8].

Два первых множителя в (1) формируют сплошной спектр усиленного спонтанного излучения (УСИ), которое образует пьедестал в спектре ХГ, а последний множитель описывает ВКР, ответственное за линейчатую со-

ставляющую. Контур  $G_{ss}(\omega)$  выражается через нелинейную кубическую восприимчивость  $\chi_{srs}^{(3)}(\omega)$ , связанную с ВКР:

$$G_{ss}(\omega) = \exp[\chi_{srs}^{(3)}(\omega) I_p \bar{l}], \quad (2)$$

где  $I_p$  – интенсивность накачки;  $\bar{l}$  – средняя длина пути излучения в СМР. Учитывая (2), спектр КРС можно рассматривать как спектральную зависимость нелинейной восприимчивости  $\chi_{srs}^{(3)}(\omega)$ , которая определяется выражением

$$\chi_{srs}^{(3)}(\omega) = \ln \{ I_{RL}(\omega) / [I_{lum}(\omega) G_{sc}(\omega)] \}. \quad (3)$$

В этой формуле числитель и знаменатель отвечают контурам, которые могут быть определены экспериментально: спектру ХГ и его сплошному пьедесталу. Тем самым выражение (3) определяет алгоритм нахождения спектра КРС по спектрам ХГ. Он включает выделение сплошного пьедестала  $I_b(\omega)$ , т. е. знаменателя в (3)  $I_{lum}(\omega) G_{sc}(\omega)$  в экспериментальном квазилинейчатом спектре  $I_{RL}(\omega)$ , и проведение далее математических операций согласно (3).

Описанный алгоритм логично вытекает из механизма явления [6, 11] и отражает экспериментально установленную закономерность, согласно которой интенсивность излучения  $I_{RL}(\omega_s)$  на частоте  $\omega_s$  линии КРС пропорциональна интенсивности пьедестала на этой же частоте  $I_b(\omega_s)$ . В соответствии с этим, для получения истинного распределения интенсивности линий КРС необходимо разделить исходный спектр ХГ на контур пьедестала, что отражено в формуле (3).

Следует заметить, что ввиду пропорциональности между величинами  $I_{RL}(\omega_s)$  и  $I_b(\omega_s)$ , наличие интенсивной люминесценции не препятствует, как в других методах, а, наоборот, способствует проявлению линий КРС. Поэтому в данном случае, в отличие от методов обращенного КРС [3] и АСКР [4], спектр КРС регистрируется в стоксовой области, что упрощает технику измерений.

Для учета интерференции между рассматриваемыми видами вторичного излучения в пределах средней длины свободного пробега следует вместо дифференциальных уравнений для интенсивностей [11] рассмотреть укороченное волновое уравнение, в котором влияние вынужденных излучения и рассеяния учитывается соответственно комплексной диэлектрической проницаемостью и кубической поляризуемостью. Можно показать, что в этом случае спектр описывается сходным с (1) выражением, однако знак кубической нелинейности изменяется при прохождении частоты комбинационного резонанса, что делает форму спектральной линии подобной наблюдаемой в АСКР [4]. Это принципиально не влияет на изложенную методику определения спектра КРС из спектра ХГ, но позволяет объяснить более тонкие детали спектра, рассмотренные ниже.

## 3. Результаты и их обсуждение

Описанным выше методом нами зарегистрированы и исследованы спектры КРС двух лазерных органических красителей (рис.1): родамина 6Ж (R6G) и полиметинового красителя №920 (P920).

Спектр КРС для R6G был получен ранее известными методами [1–3], а для P920 этот спектр вообще не был известен. Краситель R6G вводился в полимерную пленку толщиной примерно 15 мкм, нанесенную на лавсановую

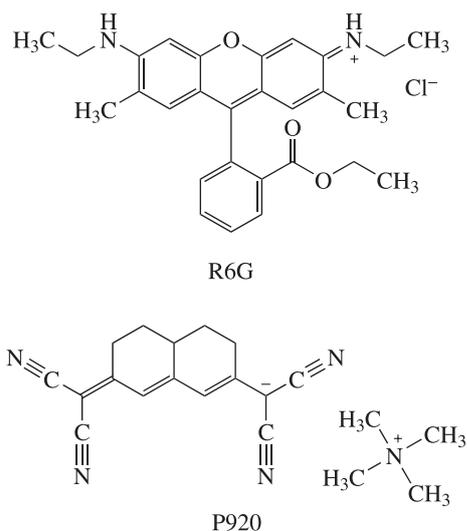


Рис.1. Структурные формулы молекул органических красителей R6G и P920.

подложку. В полимерной пленке УФ облучением были образованы плотно упакованные везикулы азота со средним диаметром  $\bar{d} = 1.2$  мкм [5]. Как следствие плотной упаковки везикул, их значительного относительного показателя преломления в полимере ( $n = 1.5$ ), соотношения  $\bar{d} > \lambda$  и высокой концентрации красителя ( $C_d = (3-5) \times 10^{-3}$  моль/л), подобная пленка образует эффективную активную СМР с диффузным режимом распространения света и низким порогом ХГ.

Для красителя P920, ввиду его невысокой фотохимической стойкости в везикулярной пленке, использовалась СМР в виде твердой суспензии диэлектрических частиц боразона (средний диаметр 2 мкм) в полиуретанакрилате. Твердая суспензия была получена быстрой фотополимеризацией спиртового раствора красителя и полиуретанакрилата, что позволило избежать существенной неоднородности образца из-за седиментации. Ввиду почти плотной упаковки частиц в суспензии, их высокий относительный показатель преломления в полимере ( $n = 1.6$ ) и других указанных выше факторов эта суспензия также образует эффективную активную СМР с диффузным режимом распространения света и достаточно низким порогом ХГ.

Измерения проводились при температуре жидкого гелия (8 К), поскольку в этом случае линии КРС в спектре ХГ проявлялись лучше всего. Этому способствовали два фактора: уменьшение спектрального уширения линий КРС и лучшее совпадение контура УСИ (сплошной составляющей ХГ) со спектральной областью расположения линий КРС. Поскольку контур УСИ значительно уже спектра КРС красителя, то для получения последнего контур УСИ сканировался по спектральной оси изменением концентраций красителя и везикул.

Оптическая накачка пленок осуществлялась излучением второй гармоники Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера с модуляцией добротности резонатора. Интенсивность излучения накачки составляла 3–20 МВт/см<sup>2</sup>. Спектры излучения регистрировались за один импульс дифракционным спектрографом с ПЗС-матрицей со спектральным разрешением 0.3 нм. Проверка принадлежности линейчатой составляющей спектров ХГ к КРС осуществлялась с помощью Nd<sup>3+</sup>-лазера на фосфатном стекле с перестройкой длины

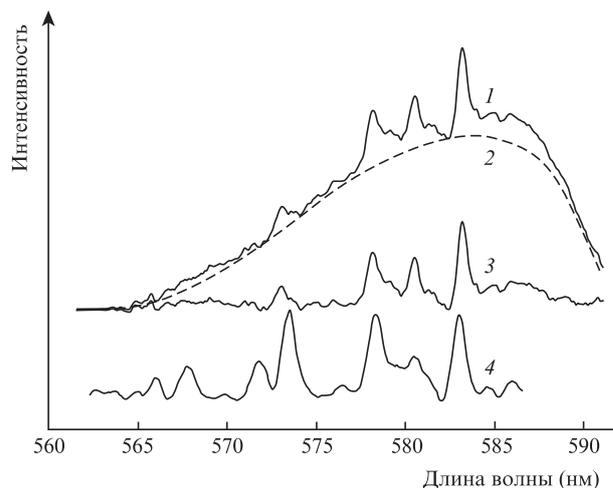


Рис.2. Квазилинейчатый спектр ХГ красителя R6G (1), его сплошная (2) и линейчатая (3) составляющие, а также спектр КРС, полученный методом SERRS [1] (4).

волны генерации: спектральные линии обоих красителей сдвигались по спектральной оси в строгом соответствии с изменением частоты излучения накачки. Поведение спектральных линий обоих красителей отвечало характерным свойствам ВКР, протекающего совместно с вынужденным излучением молекул красителя [6, 11]: они проявлялись лишь в пределах контура сплошной составляющей ХГ, а их интенсивность росла сверхлинейно с увеличением интенсивности накачки.

На рис.2 представлены экспериментальный спектр ХГ, его сплошная и линейчатая составляющие, а также спектр КРС R6G, полученный в [1] методом SERRS. Для сравнения с линейчатой составляющей ХГ последний спектр перенесен в видимую область и пересчитан в длинах волн  $\lambda = (\nu_e - \nu_s)^{-1}$ , где  $\nu_e$  и  $\nu_s$  – частота возбуждения и комбинационный сдвиг в спектре SERRS. Наблюдается хорошее согласование частот линий спектра SERRS и линейчатой составляющей ХГ, однако их относительные интенсивности существенно различаются.

На рис.3 показан спектр КРС, полученный из спектра ХГ R6G согласно алгоритму, заданному формулой (3).

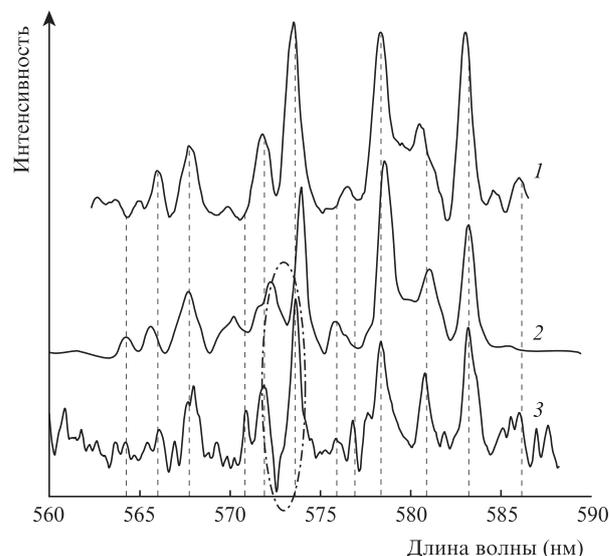


Рис.3. Спектры спонтанного КРС красителя R6G, полученные методом SERRS в работе [1] (1) и работе [2] (2), а также спектр КРС-ХГ (3).

Для удобства будем называть его спектром КРС-ХГ. Этот спектр на рис.2 сопоставлен со спектрами спонтанного КРС, измеренными в двух независимых лабораториях методом SERRS [1, 2]. Из приведенных данных видно, что спектр КРС-ХГ R6G близок к спектрам спонтанного КРС [1, 2]: наблюдается не только совпадение частот линий, но и хорошая корреляция их интенсивностей. Существенно, что корреляция интенсивностей наблюдается лишь в случае применения к спектрам ХГ вышеописанного алгоритма, непосредственно сама линейчатая составляющая ХГ (кривая 3 на рис.2) не передает реального распределения интенсивности линий КРС. Это свидетельствует об адекватности описанного алгоритма получения спектра КРС из спектра ХГ.

Однако, в отличие от спектров SERRS, спектр КРС-ХГ более детализированный. Спектральные линии в нем более резки и лучше разделены. Показательным в этом отношении является сравнение разложения на элементарные гауссовы компоненты фрагментов этих спектров в диапазоне  $\lambda = 577-584$  нм (рис.4). Как следует из рисунка, спектр SERRS с достаточно высокой точностью раскладывается на четыре гауссовы компоненты, тогда как спектр

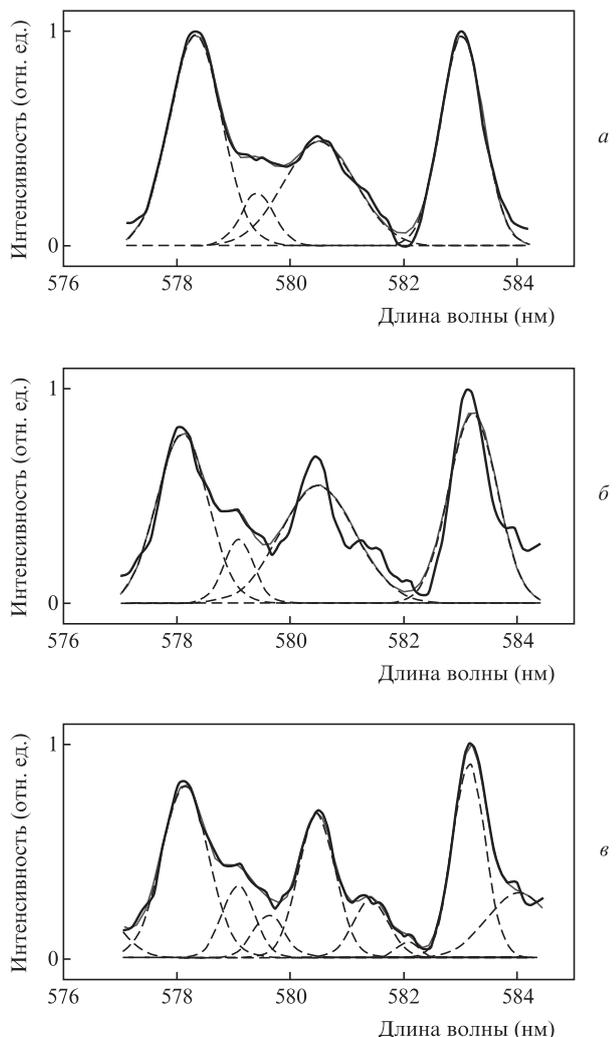


Рис.4. Фрагменты ( $\lambda = 577-584$  нм) спектров КРС красителя R6G, полученные методом SERRS [1] (а) и из спектра ХГ (б, в), которые разложены на четыре (а, б) и на девять (в) гауссовых контуров. Сплошные жирные линии – исходные спектры, пунктирные линии – гауссовы компоненты, сплошные тонкие линии – реконструкция спектра по гауссовым контурам.

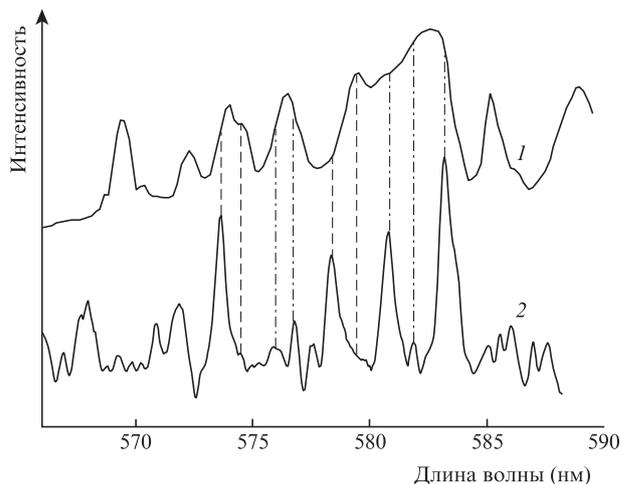


Рис.5. Сравнение спектра КРС-ХГ (2) со спектром ИК поглощения (1) [13] красителя R6G.

КРС-ХГ раскладывается на такое же количество компонент значительно хуже. Для достижения аналогичной точности спектр КРС-ХГ должен быть разложен на девять компонент, что является показателем большей его структурированности. Детально сравнивая эти фрагменты, можно видеть, что дополнительные линии, которые проявились в спектре КРС-ХГ, содержатся в скрытом виде и в спектре SERRS. Это может рассматриваться как подтверждение их истинности.

Другим подтверждением большей структурированности спектра КРС-ХГ является хорошее согласование практически всех его линий с линиями спектра ИК поглощения R6G [13] (рис.5), который для сравнения перенесен в видимую область и представлен (аналогично спектру SERRS) в длинах волн  $\lambda = (v_e - v_{ir})^{-1}$ , где  $v_{ir}$  – частота ИК поглощения. Заметим, что такое согласование наблюдается и для линий, которые были скрыты в спектрах SERRS, но проявились в спектре КРС-ХГ. Примером являются слабые линии на 574.5 и 579.4 нм, которые расположены на длинноволновых крыльях интенсивных линий 573.6 и 578.4 нм. Поскольку в результате действия альтернативного запрета для вероятностей ИК поглощения и КРС относительная интенсивность линий в их спектрах различна, то слабые линии спектра КРС могут лучше проявиться в ИК спектре, что подтверждает их существование.

В свою очередь, более высокая структурированность спектра КРС-ХГ может быть использована для выявления скрытой структуры отдельных полос спектра ИК поглощения, которая в лучшем случае лишь угадывается. Примером могут служить широкие полосы ИК поглощения с максимумами на  $\lambda = 576.4$  и  $582.6$  нм, которые согласно спектру КРС-ХГ разделяются соответственно на дублет  $\lambda = 576.0$  и  $576.8$  нм и триплет  $580.8$ ,  $581.8$  и  $583.2$  нм.

Сравнивая спектры SERRS и КРС-ХГ, можно прийти к заключению, что большая детализация последнего достигается не изменением относительной интенсивности спектральных линий, а их сужением и образованием глубоких провалов между ними. Между контурами линий КРС существуют резкие провалы, которые вероятнее всего возникают по причине упомянутой выше интерференции излучения ВКР и УСИ на средней длине свободного пробега фотонов в образце. Подобная ситуация реализуется в АСКР, где резонансная составляющая (обусловленная колебаниями молекул) интерферирует с нерезо-

нансной составляющей (обусловлена электронами) вынужденного рассеяния [4]. Это приводит к образованию своеобразной спектральной зависимости интенсивности рассеянного излучения, которая содержит глубокий резкий провал на крыле линии КРС, «оттеняющей» ее с одной стороны. В результате, при сближении двух линий КРС-ХГ они не сливаются, а оказываются разделенными резким провалом. Именно такой контур имеет одна из наиболее интенсивных линий спектра КРС-ХГ Р6Ж ( $\lambda = 573.6$  нм), выделенная на рис.3 штрих-пунктирной линией.

Важно, что в спектрах КРС-ХГ не проявляются колебания матрицы (в данном случае полимера), в которую введен органический краситель. Это обусловлено резонансным характером ВКР, поскольку длина волны накачки попадает в полосу поглощения молекул красителя, благодаря чему вероятность ВКР молекул красителя превышает аналогичную вероятность молекул матрицы, не взирая на значительно более высокую (на три порядка) концентрацию последних. Это справедливо при условии, что матрица является прозрачной для излучения накачки, т. е. такой, которая не создает резонансных условий для ВКР на ее молекулах. В противном случае в спектре КРС-ХГ могут проявиться также колебания матрицы.

Требования к матрице не ограничиваются лишь ее прозрачностью и способностью исследуемого красителя в ней растворяться, поскольку в результате межмолекулярного взаимодействия молекул красителя и матрицы последняя может также влиять на частоты некоторых колебаний молекул красителя [14]. Смещение частоты колебаний в результате этого взаимодействия может достигать нескольких десятков обратных сантиметров, поэтому следует использовать максимально инертные матрицы или подвергать полученные результаты тщательному анализу.

Этим же методом был получен спектр КРС красителя Р920 в диапазоне  $1200-1500$  см<sup>-1</sup>, проявившийся в спектре ХГ в области  $569-578$  нм. На рис.6 приведены спектры ХГ этого красителя при двух интенсивностях накачки и полученные из них спектры КРС-ХГ. Как видно из рисунка, с ростом интенсивности накачки спектральный контур УСИ сдвигается в длинноволновую сторону и, в соответствии с описанным выше механизмом, усиливает линии, которые попадают в его область. Такое поведение интенсивности линий является характерным для ВКР, протекающего в едином нелинейном процессе с вынужденным излучением [6].

Как следует из механизма явления и формулы (3), спектр КРС-ХГ не зависит от спектра ХГ и формы контура его сплошной составляющей. Поэтому отличие спектров КРС-ХГ на рис.6, полученных из разных спектров ХГ, можно рассматривать как погрешность. С этой точки зрения корректное определение контура сплошной составляющей ХГ имеет особое значение, поскольку влияет на погрешность определения спектра КРС-ХГ.

Нахождение контура сплошной составляющей является непростой задачей, т. к. он определяется УСИ и потому зависит от коэффициента эффективного усиления  $k_{\text{эфф}}$  как функции  $\lambda$  и средней длины пути  $\bar{l}$  излучения в СМР. Это приводит к тому, что единственной формы такого контура практически не существует, поскольку, в свою очередь, величины  $k_{\text{эфф}}(\lambda)$  и  $\bar{l}$  зависят от многих параметров среды. В частности,  $k_{\text{эфф}}(\lambda)$  определяется плотностью инверсии в среде, зависящей от интенсивности излучения накачки, концентрации красителя и коэффициента потерь, а величина  $\bar{l}$  – эффективностью светорассеяния на

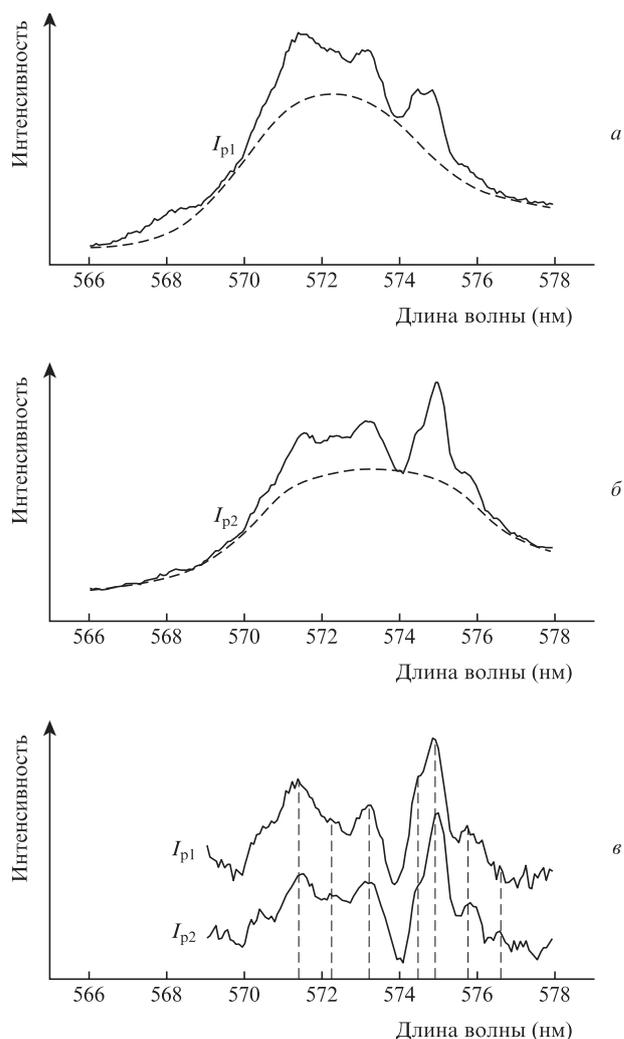


Рис.6. Спектры ХГ (сплошные линии) и УСИ (штриховые линии) красителя Р920 при двух интенсивностях накачки  $I_{p1}$  и  $I_{p2}$  ( $I_{p2} > I_{p1}$ ) (а, б) и полученные из них спектры КРС-ХГ (в).

введенных частицах (везикулах), которая зависит от их концентрации, относительного показателя преломления и размеров образца. Определение этих параметров выливается в сложную многопараметрическую задачу моделирования распространения излучения в СМР, что может свести на нет преимущества данного метода.

Однако эту сложность удастся устранить, если использовать требование независимости спектра КРС-ХГ от спектра ХГ для минимизации отмеченной выше погрешности определения спектра КРС-ХГ. В такой постановке задача сводится к пакетной обработке набора  $N$  спектров ХГ, при которой получается  $N$  спектров КРС-ХГ, минимально отличающихся друг от друга. Это позволяет создать алгоритм и соответствующую компьютерную программу автоматизированного подбора контуров сплошных составляющих спектров ХГ, обеспечивающих минимальное отклонение определенных  $N$  спектров КРС-ХГ от усредненного, который и будет искомым спектром.

Из приведенных на рис.6 спектров видно, что спектр КРС-ХГ красителя Р920 в области  $569-578$  нм содержит не менее пяти линий КРС, которым отвечают частоты комбинационного сдвига, расположенные в диапазоне  $1200-1500$  см<sup>-1</sup> (табл.1). Согласно [15, 16] именно в этой области находятся частоты колебаний одинарных связей

Табл.1. Линии КРС и их комбинационные сдвиги в спектрах красителей P920 и R6G.

Краситель	Длины волн линий в спектре КРС-ХГ (нм)	Комбинационный сдвиг (см <sup>-1</sup> )
P920	571.5, 573.2, 575.0, 575.9, 576.6	1299, 1351, 1406, <b>1433, 1454</b>
R6G	571.0, 571.9, 573.6, 575.9, 576.8	1284, 1311, 1369, <b>1433, 1460</b>

C–C, CH<sub>3</sub>–N<sup>+</sup> и деформационных колебаний отдельных групп атомов, которые входят в молекулу красителя P920.

С этой точки зрения интересным является сравнение частот комбинационного сдвига КРС-ХГ P920 с аналогичными частотами соответствующего спектрального участка КРС-ХГ R6G (табл.1). В обоих спектрах наблюдаются две линии КРС (выделены жирным шрифтом) с одинаковыми (в пределах ширины аппаратной функции установки 0.3 нм) частотами комбинационного сдвига  $\nu = 1433$  и  $1454$  (1460) см<sup>-1</sup>. Очевидно, что эти частоты обусловлены колебаниями одинаковых связей или групп атомов в обеих молекулах. В частности, согласно [16, 17] частота 1460 см<sup>-1</sup> является характерной частотой деформационных колебаний группы CH<sub>3</sub>, которая входит в состав обеих молекул (см. рис.1). Отмеченное совпадение частот свидетельствует об адекватности полученного спектра КРС красителя P920 и действенности использованного метода определения спектра КРС-ХГ.

#### 4. Выводы

Таким образом, в настоящей работе показано, что спектры КРС лазерных красителей могут быть уверенно определены по их спектрам ХГ в активных СМР. Исходя из представлений о взаимном влиянии вынужденных процессов рассеяния и излучения при формировании спектра ХГ, найдено выражение, которое описывает спектр КРС-ХГ. На основе этого разработана методика получения спектров, которая успешно апробирована на известном красителе R6G. С помощью данного метода определен неизвестный ранее спектр КРС лазерного красителя P920.

В отличие от спектров КРС, полученных другими методами, спектр КРС-ХГ более детализирован, что обусловлено образованием резких провалов между контурами соседних линий благодаря интерференции рассеянного (ВКР) и усиленного спонтанного излучений. Важно, что интенсивная люминесценция красителя, которая является серьезной преградой при регистрации спонтанного КРС, в данном случае является благоприятным фактором, поскольку она инициирует возникновение ХГ. Это позволяет наблюдать КРС в стоксовой области, что упрощает проведение измерений.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что определение спектра КРС по спектрам ХГ является перспективным методом, более доступным для практической реализации и дающим более детальную, по сравнению с другими методами, информацию.

1. Zeng-Hui Zhou, Li Liu, Gui-Ying Wang, Zhi-Zhan Xu. *Chinese Phys.*, **15** (1), 126 (2006).
2. Meixner A.J., Vosgrone T., Sackrow M. *J. Luminescence*, **94-95**, 147 (2001).
3. Лау А., Вернике В., Пфейфер М. и др. *Квантовая электроника*, **3**, 739 (1976).
4. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света* (М.: Наука, 1981, с. 153–163).
5. Yashchuk V.P., Tikhonov E., Prygodjuk O., Koreniuk V., Paskal L. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6728**, 67280N1 (2007).
6. Ящук В.П., Тихонов Е.А., Пригодюк О.А. *Письма в ЖЭТФ*, **91** (4), 174 (2010).
7. Летохов В.С. *ЖЭТФ*, **53**, вып. 4(10), 1442 (1967).
8. Wiersma D.S. *Nature Physics*, **4**, 359 (2008).
9. Cao H. *Lasing in random media. Waves random media*, **13**, R1 (2003).
10. Lawandy N.M., Balachandran R.M., Gomes A.S.L., Saurvain E. *Nature*, **368**, 436 (1994).
11. Yashchuk V.P., Tikhonov E.A., Prygodjuk O.A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **535**, 156 (2011).
12. Бобович Я.С., Борткевич А.В. *УФН*, **103** (1), 3 (1971).
13. [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
14. Abd El Mongy S. *Australian J. Basic Appl. Sci.*, **3** (3), 1954 (2009).
15. Ельяшевич М.А. *Атомная и молекулярная спектроскопия* (М.: Физматгиз, 1962, с. 714–717).
16. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул* (М.: ИЛ, 1963, с. 33–34).
17. Бенуэлл К. *Основы молекулярной спектроскопии* (М.: Мир, 1985, с. 123–125).