

# Suminio dažnio generacijos spektroskopijos metodų palyginimas

## Comparison of sum frequency generation spectroscopy methods

Julius Lukošius<sup>1</sup>, Robertas Kananvičius<sup>1</sup>, Regimantas Januškevičius<sup>1</sup>, Rokas Danilevičius<sup>1</sup>, Andrejus Michailovas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UAB Ekspla, Savanorių pr. 237, LT-02300 Vilnius  
j.lukosiunas@ekspla.com

Virpesinė spektroskopija suteikia išsamią informaciją apie molekulių sandarą bei tarpusavio sąveiką. Tradicinė infraraudonoji ir Ramano spektroskopijos metodikos plačiai naudojamos molekulių analizei tyrtyje. Vėliau atrasta vibracinė suminio dažnio generacijos (SDG) spektroskopija [1] turi keletą privalumų palyginus su tradiciniais metodais analizuojant molekulinį lygmenį paviršių sandūroje – didesnis paviršių jautrumas, vibracinių lygmenų specifiškumas bei galimybė išgauti išsamią informaciją apie molekulių struktūrą ir orientaciją įvairių medžiagų paviršiuje. Kadangi tai yra antros eilės netiesinis procesas, jam galioja griežta atrankos taisyklė – tik terpė be inversijos simetrijos gali sugeneruoti suminio dažnio signalą. Daugumoje atvejų įvairios tūrinės medžiagos (pvz. vanduo) turi šią simetriją, todėl tyrtyje SDG nevyksta. Tačiau, SDG vyksta paviršiuje, kur inversijos simetrija yra sugriauta pagal apibrėžimą. Šis specifiškumas kartu su monoslouksniniu jautrumu pateikia SDG spektroskopiją kaip nepakeičiamą įrankį in-situ tyrimams skysčių paviršiuose ar įvairių terpių sandūroje.

Yra kelių tipų SDG spektrometrai: siaurajuosčiai, skenuojantys spektrą pataškiui, plačiąjuosčiai, naudojantys plačiąjuosčius femtosekundinius vid-IR impulsus ir siaurajuosčius matomosios srities impulsus. Įprastose siaurajuostėse pikosekundinėse sistemose vienas spindulys yra fiksuoto aukštesnio dažnio ( $\omega_{VIS}$ ), dažnai matomoje srityje, o kitas yra derinamas vidurio infraraudonoje srityje ( $\omega_{IR}$ ). Derinimo sritis nusako SDG spektrometro virpesinės spektroskopijos sritį, o spektrinę skyrą riboja fiksuoto bangos ilgio  $\omega_{VIS}$  spinduliuotės spektrinės juostos plotis. Signalas sugeneruojamas matomoje srityje ( $\omega_{SDG} > \omega_{VIS}$ ) ir registruojamas skenuojant vid-IR srities bangos ilgį pataškiui. Registravimui naudojamas fotodaugintuvas kartu su monochromatoriumi, kuris nufiltruoja pašalinę šviesą. Norint išgauti pakankamą SDG signalo lygį, reikalinga didelės energijos vid-IR spinduliuotė, todėl bandinys gali būti modifikuotas ar pažeistas.

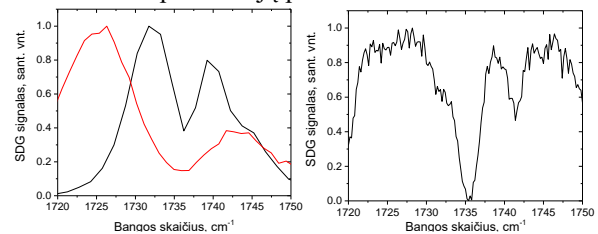
Plačiąjuostės SDG sistemos leidžia intensyviau femtosekundiniu impulsu efektyviai sugeneruoti suminio dažnio signalą. Mažos energijos vid-IR impulsai nepažeidžia ir mažai pakeičia biologinius bei vandeninius bandinius. Plačiąjuostis spektrometras užtikrina greitą SDG spektro užregistravimą, kadangi dauguma vibracinių lygmenų yra sužadunami plačiąjuosčiu impulsu be skenavimo. Matomam kanalui suformuoti naudojami spektriniai filtrai, kurie iš plataus femtosekundinio impulso iškerpa siaurą dalį spektro, kuri dažnu atveju yra platesnė nei pikosekundinio lazerio

impulso spektras. Suminio dažnio generacijos signalas registruojamas monochromatoriaus ir CCD kameros pagalba, o spektrinę skyrą nusako matomo kanalo spektrinės juostos plotis ir registravimo įrangos skyra.

Plačiąjuostėse hibridinėse SDG sistemose naudojama plačiąjuostė vid-IR ir siaurajuostė matomo kanalo spinduliuotė [2]. Ši kombinacija leidžia išgauti tiek plataus spektro, tiek aukštos skyros SDG signalą. Tokia sistema gali būti realizuota panaudojant tą patį užkrato šaltinį dviem optiškai sinchronizuotiems kanalams – femtosekundiniam plataus ir pikosekundiniam siauro spektrų. Matavimo metu galima papildomai keisti vid-IR spektrą ir išplėsti matavimo sritį, taip panaudojant siaurajuosčių ir plačiąjuosčių sistemų privalumus.

Taigi, mokslininkų tarpe naudojamų tradicinių siaurajuosčių ir plačiąjuosčių suminio dažnio sistemų privalumai gali būti apjungti į hibridinę sistemą, leidžiančią greitai užregistruoti plataus spektro signalą su aukšta skyra.

Pranešime pristatysime eksperimentinį palyginimą SDG spektrometrų, veikiančių visuose paminėtuose režimuose ir aptarsime jų privalumus ir trūkumus.



1 pav. Monooleino spektrinė juosta ties 1740cm<sup>-1</sup> su vandens sugerties linija. Kairėje – vandens sugerties linija pamatuota su plačiąjuosčiu SDG spektrometru. Matavimo spektrinė skyra gauta 3 cm<sup>-1</sup> matomam kanalui formuoti naudojant pikosekundinį lazerį (juoda kreivė) ir 8 cm<sup>-1</sup>, naudojant spektrinį filtravimą (raudona kreivė), matavimų trukmė 30 sek.; dešinėje – linijos plotis išmatuotas su 3 cm<sup>-1</sup> skyra, naudojant pikosekundinį skenuojantį SDG spektrometrą, matavimo trukmė 5 min.

*Reikšminiai žodžiai: suminio dažnio generacija, virpesinė spektroskopija*

### Literatūra

- [1] X. D. Zhu, H. Suhr, and Y. R. Shen, "Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation," *Phys. Rev. B* **35**(6), 3047–3050 (1987)
- [2] K. Madeikis, et al., "Hybrid high spectral resolution broadband mid-infrared SFG spectrometer development and demonstration", *Optics Express* **29**, 25344-25357 (2021)