

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Об одном полузабытом, но весьма мощном методе когерентной спектроскопии молекул

А.А. Макаров, Е.А. Рябов

Генерация суммарной частоты с участием двух квантов инфракрасного лазерного излучения и одного кванта лазерного излучения видимого диапазона — практически неиспользуемый процесс четырёхволнового смешения частот. Тем не менее этот процесс обладает чрезвычайно высокой селективностью по отношению к Q-ветви двухфотонного колебательного перехода в молекуле. На примере двух работ, одной — более чем тридцатилетней давности и другой, опубликованной в 2018 г., демонстрируется широкий потенциал возможных применений метода. Обсуждаются объективные причины, почему этот потенциал до сих пор не востребован.

Ключевые слова: генерация суммарной частоты, двухфотонный резонанс, инфракрасная спектроскопия молекул

PACS numbers: 33.20.Ea, 42.62.Fi, 42.65. – k

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.12.038492>

Содержание

1. Введение (271).
 2. Резонансная двухфотонная спектроскопия инфракрасно-активных колебательных переходов молекул (272).
 - 2.1. Универсальные свойства и общие закономерности.
 - 2.2. Экстремально узкий резонанс внутри Q-ветви двухфотонного перехода в параллельной полосе молекулы типа симметричного волчка.
 - 2.3. Возможные применения для диагностики внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии.
 3. Двухфотонная спектроскопия моды, активной по отношению к комбинационному рассеянию (277).
 4. Заключение (279).
- Список литературы (279).

1. Введение

В недавно опубликованной статье [1] было заявлено о презентации *нового* метода спектроскопии, обозначенного как "реализация эффективного, с низким фоном, когерентного комбинационного рассеяния" (attaining efficient low-background coherent Raman scattering). Суть метода ясна из названия статьи: "Two-photon Infrared Resonance Can Enhance Coherent Raman Scattering"

А.А. Макаров. Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация;
Национальный исследовательский университет
"Высшая школа экономики",
ул. Мясницкая 20, 101000 Москва, Российская Федерация
E-mail: amakarov@isan.troitsk.ru
Е.А. Рябов. Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 108840 Троицк, Москва, Российская Федерация
E-mail: ryabov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 11 июня 2018 г.,
после доработки 5 декабря 2018 г.

("Двухфотонный инфракрасный резонанс может усилить когерентное комбинационное рассеяние"). Публикацию статьи в журнале *Physical Review Letters* можно принять как весьма важное событие в спектроскопии. В принципе мы согласны с такой оценкой, хотя представляется, что явно выраженный акцент на новизну не вполне корректен. Дело в том, что схема эксперимента в [1] по своей идеологии не отличается от общего вида четырёхволнового смешения с двумя промежуточными резонансами (квазирезонансами) (см, например, обзор [2]). Тем не менее мы хотим прорекламировать в настоящей статье уникальность и полезность для спектроскопии молекул близких вариантов схемы, использованной в работе [1], в том числе и уже давно апробированного варианта.

Имеется несколько нелинейных четырёхволновых процессов, которые нашли применение в спектроскопии или в исследованиях различных физических явлений. На рисунке 1 приведены энергетические диаграммы двух таких процессов. Первый — это широко распространённый метод когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС)¹, применения которого настолько многочисленны и разнообразны, что являются темой нескольких десятков обзоров, однако цитирование этих работ выходит далеко за рамки нашей статьи. Второй — генерация третьей гармоники. Известен ряд работ, в которых этот процесс использовался для нелинейного преобразования частот [5, 6], спектроскопии многофотонных резонансов

¹ В англоязычной литературе — Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS). В первой монографии [3], которая последовала за обзором [2], КАРС отнесён к группе методов с общей аббревиатурой АСКР — активная спектроскопия комбинационного рассеяния (см. также [4] — главу, написанную Сергеем Александровичем Ахмановым в монографии под редакцией Нобелевского лауреата Николая Бломбергена, посвящённой памяти Рема Викторовича Хохлова).

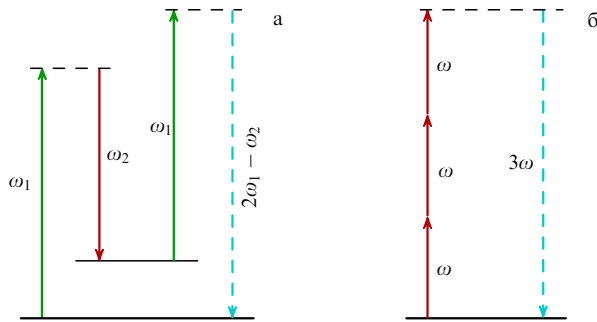


Рис. 1. Две популярные схемы четырёхволнового смешения. Частоты действующих волн показаны сплошными линиями, а частота генерируемой волны — штриховой линией. (а) КАРС: в этом процессе, как правило, присутствует только один промежуточный резонанс, поэтому весьма существенным может оказаться так называемый нерезонансный фон (см. обсуждение в конце раздела 2.1). КАРС используется для измерения характеристик этого резонанса путём перестройки частоты ω_2 как вариант спектроскопии комбинационного рассеяния. (б) Генерация третьей гармоники, которая чаще всего используется для преобразования частоты; промежуточные резонансы (квазирезонансы) способны усилить этот процесс.

[7], а также для изучения процесса инфракрасного (ИК) многофотонного возбуждения молекул [8]. Необходимое и достаточное требование для наблюдения направленного когерентного излучения в этих процессах — выполнение законов сохранения энергии и импульса в среде².

Выше мы ограничились цитированием только тех статей по генерации третьей гармоники, которые были известны к моменту публикации работы [12], где был детально исследован вариант четырёхволнового смешения, являющийся предметом настоящей статьи. Этот вариант (рис. 2а) — генерация суммарной частоты

$$\omega_{\text{sum}} = 2\omega_{\text{ir}} + \omega_{\text{vis}}, \quad (1)$$

где частота ω_{ir} лежит в области фундаментальной колебательной полосы поглощения, а частота ω_{vis} принадлежит видимому диапазону. Легко увидеть, что генерация третьей гармоники (рис. 1б) является частным случаем процесса (1). Ранее этот процесс обсуждался в нескольких статьях. Так, в работе [13] теоретически рассчитана кубическая нелинейная восприимчивость $\chi^{(3)}$, ответственная за генерацию суммарной частоты, для молекулы HCl, в работе [14] обсуждались спектроскопические аспекты процесса, а первые экспериментальные наблюдения были выполнены в работах [15, 16]. Далее, более или менее систематическое исследование проведено в работе [12], где для ряда молекул обнаружена и объяснена весьма высокая спектральная селективность по отношению к Q-ветви двухфотонного перехода (по сравнению с таковой в случае широкой PQR-структуры полосы однофотонного поглощения) и, более того, теоретически предсказана возможность наблюдения внутри Q-ветви аномально узкого пика³.

² Для полноты картины можно также упомянуть "вырожденные" схемы четырёхволнового смешения, в которых частота генерируемого фотона совпадает с частотами падающих фотонов, — такие как фотонное эхо [9], обращение волнового фронта [10], а также спектроскопия в разнесённых световых полях [11].

³ Это не было реализовано в эксперименте ввиду отсутствия лазера с плавной перестройкой частоты.

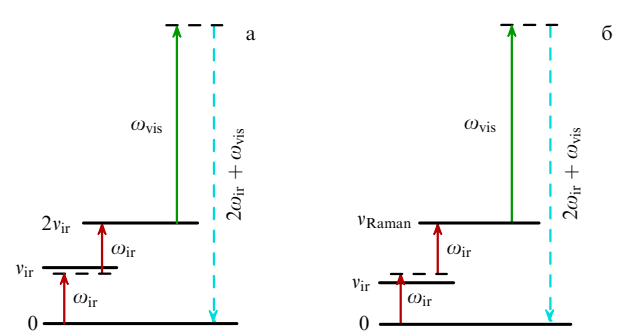


Рис. 2. Два варианта двухфотонной спектроскопии колебаний молекул. (а) Двухфотонный резонанс настроен на первый обертоны ИК-активной моды. Промежуточным квазирезонансным состоянием является состояние той же моды с числом заполнения, равным единице. (б) Двухфотонный резонанс настроен на фундаментальный переход в КР-активной моде. Промежуточным квазирезонансным состоянием может служить первое возбуждённое состояние другой, ИК-активной, моды.

Дальнейшие попытки использовать этот процесс для спектроскопии молекулярных колебаний оставались нам неизвестными⁴ вплоть до появления статьи [1]. Также, по-видимому, они неизвестны и авторам статьи [1], в которой отсутствует цитирование не только опубликованных после 1986 г. работ, но и работ [12–15]. Формально в эксперименте [1] исследуется всё тот же процесс (1). Однако имеется существенное отличие от схемы, представленной на рис. 2а, где промежуточный резонанс (квазирезонанс) для двухфотонного перехода связан с однофотонным переходом в той же колебательной моде молекулы. В новом же случае [1] (рис. 2б) конечным состоянием двухфотонного перехода является однократно возбуждённое состояние моды, активной по отношению к комбинационному рассеянию (КР) (КР-активной моды), а промежуточный квазирезонансный переход связан с однократно возбуждённым состоянием другой моды (ИК-активной), частота которой случайно близка к однофотонному резонансу.

Различие схем в работах [1, 12] оказывается существенным как с точки зрения реализации, так и с точки зрения спектроскопических приложений. Особенности этих схем рассмотрены в разделах 2 и 3.

2. Резонансная двухфотонная спектроскопия инфракрасно-активных колебательных переходов молекул

2.1. Универсальные свойства и общие закономерности

Генерация суммарной частоты (1) наиболее эффективна при одновременном воздействии на газовую среду двух лазерных импульсов: с частотой ω_{ir} ИК-диапазона в области ИК-активной колебательной моды молекулы и с частотой ω_{vis} видимого диапазона. Этот процесс детально исследован в работе [12], в первую очередь, экспериментально для четырёх молекул SF₆, BCl₃, CF₃I и CF₃Br. В качестве источника ИК-излучения использовался CO₂-лазер с дискретной перестройкой частоты в диапазонах 9,6 и 10,6 мкм с типичным расстоянием

⁴ Так, например, в подробном обзоре [17] 1999 г. отсутствуют какие-либо ссылки, относящиеся к процессу (1).

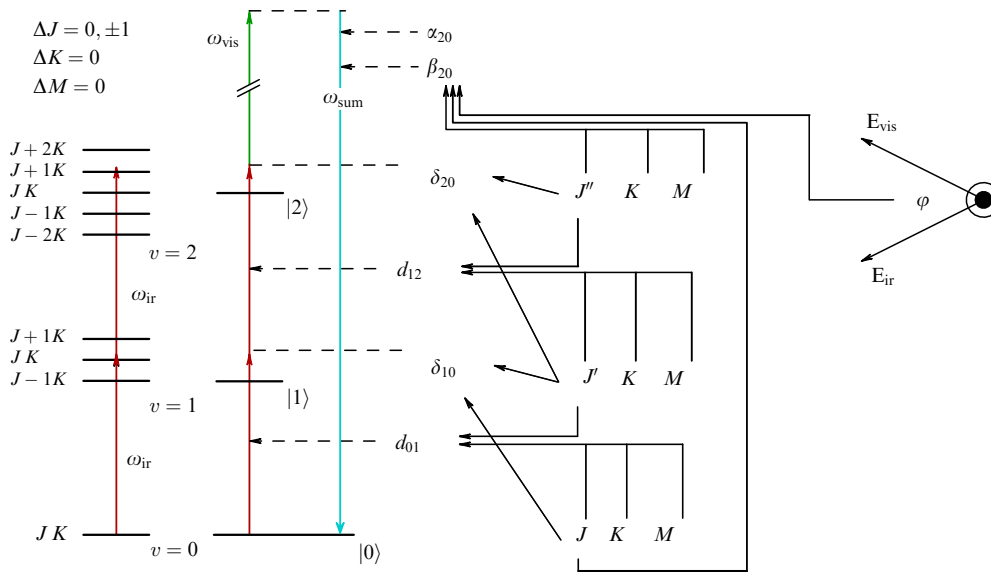


Рис. 3. Каналы создания комбинационной поляризуемости на обертоном параллельной полосе молекулы типа симметричного волчка в результате взаимодействия с ИК-полем. Все возможные каналы показаны в левой части рисунка. (Для начального состояния $|v = 0\rangle$): J — полный угловой момент, K — проекция J на ось симметрии молекулы. Предполагается, что ИК-излучение поляризовано линейно; M — проекция J на ось поляризации.) В правой части рисунка выделен один из каналов вместе с функциональными зависимостями, схематично обозначенными тонкими стрелками. Обозначения: α_{20} — колебательная часть поляризуемости (тензор), β_{20} — вращательная часть комбинационной поляризуемости, d_{01} , d_{12} — дипольные моменты, $\delta_{10} = \omega_{ir} - \omega_{10}$, $\delta_{20} = 2\omega_{ir} - \omega_{10} - \omega_{21}$.

между линиями в различных полосах и/или ветвях генерации 1,2–1,3 см⁻¹, а в качестве источника видимого излучения использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера (532 нм). Поскольку при комнатной температуре ширины Q-ветвей⁵ составляли в спектрах *линейного* поглощения величины порядка 1–1,5 см⁻¹, по крайней мере одна из линий CO₂-лазера попадала в область Q-ветви двухфотонного перехода, т.е. в состояние с *двукратным* возбуждением резонансной моды⁶. Измеряемой величиной в эксперименте являлся сигнал на суммарной частоте ω_{sum} (1); при этом наблюдался резкий максимум сигнала при *наиболее близком* совпадении частоты ω_{ir} с частотой двухфотонного перехода:

$$\omega_{ir} \approx \frac{1}{2} \omega_{20} = \omega_{10} + x, \tag{2}$$

где индексы обозначают колебательные квантовые числа, x — ангармоническая постоянная резонансной моды, обычно отрицательная. Результаты измерений представлены в статье [12]. Ниже они будут воспроизведены для одной из молекул — CF₃Br, для которой в той же работе выполнен расчёт с использованием известных в то время с высокой степенью надёжности спектроскопических постоянных.

В рамках теории возмущений интенсивность сигнала для процесса (1) выражается в виде

$$I_{sum} \propto I_{ir}^2 I_{vis} L^2 N^2 |\chi^{(3)}(-\omega_{sum}, \omega_{vis}, \omega_{ir}, \omega_{ir})|^2, \tag{3}$$

где I_{ir} , I_{vis} — соответственно интенсивности инфракрасного и видимого излучения, L — длина среды, N —

концентрация молекул, $\chi^{(3)}$ — кубическая нелинейная восприимчивость в стандартных обозначениях (см., например, [3]). Величина $\chi^{(3)}$ вычисляется с учётом Больцмановского распределения по колебательно-вращательным уровням, и в ней существенна только резонансная по ИК-полно часть:

$$\chi^{(3)} \approx \chi_{res}^{(3)} = \sum_v n_v \sum_j n_j \sum_A \tilde{\chi}_{vjd}^{(3)}, \tag{4}$$

где n_v — относительная населённость соответствующего колебательного уровня, n_j — относительная населённость вращательного подуровня, индекс A предполагает суммирование по различным каналам двухфотонного возбуждения (для параллельной полосы молекул типа симметричного волчка таких каналов 9 (см. рис. 3)); величина

$$\tilde{\chi}_{vjd}^{(3)} \propto \frac{d_{01} d_{12}}{\delta_{10} \delta_{20}} \alpha_{20} \beta_{20} \tag{5}$$

означает резонансную кубическую нелинейную восприимчивость для отдельной трёхуровневой системы $|0\rangle - |1\rangle - |2\rangle$, показанной на рис. 3 с соответствующими обозначениями. Наличие в знаменателе в правой части (5) двух резонансных множителей: отстройки δ_{10} от однофотонного резонанса и отстройки δ_{20} от двухфотонного резонанса — делает теорию возмущений для части переходов неприменимой в случае, когда либо $F_{01} \gtrsim |\delta_{10}|$, либо $F_{01} F_{12} \gtrsim |\delta_{10} \delta_{20}|$, где величины $F_{ij} = d_{ij} \mathcal{E}_{ir} / (2\hbar)$ пропорциональны амплитуде напряжённости электрической составляющей \mathcal{E}_{ir} лазерной ИК-волны⁷. Выход за рамки теории возмущений осуществляется заменой

⁵ Q-ветвь — совокупность линий, отвечающих колебательно-вращательным переходам без изменения вращательных квантовых чисел.
⁶ Частота двухфотонного резонанса сдвинута относительно частоты однофотонного резонанса вследствие ангармонизма — величина сдвига порядка нескольких обратных сантиметров.

⁷ Дипольные моменты переходов выражаются как произведение двух факторов, колебательного, d_{vib} , и вращательного. Колебательные факторы второго и первого переходов соотносятся как $\sqrt{2}$ (закон осциллятора). Вращательные факторы зависят от ветви и трёх вращательных квантовых чисел известным образом [18].

$[2\pi/(c\hbar)^2] I_{\text{ir}} \tilde{\chi}_{v_j A}^{(3)} \rightarrow \rho_{02}$ в формулах (3)–(5), где ρ_{02} — недиагональный элемент матрицы плотности, описывающий наводимую ИК-полем поляризацию на переходе $|0\rangle - |2\rangle$. Отсюда приходим к следующему выражению для интересующей нас интенсивности сигнала:

$$I_{\text{sum}} = C|A|^2, \quad A = \sum_v n_v \sum_j n_j \sum_A \rho_{02} \beta_{20}, \quad (6)$$

где фактор $L^2 N^2$, интенсивность видимого излучения I_{vis} , а также колебательная часть комбинационной поляризуемости α_{20} включены в константу C . Нетривиальная часть расчёта интенсивности I_{sum} — вычисление величин $\rho_{02}(\delta_{10}, \delta_{20}, F_{01}, F_{02})$ для каждого члена суммы в (6) с δ и F , зависящими в свою очередь известным образом от квантовых чисел соответствующих состояний. Наиболее актуален случай, когда параметры F взаимодействия молекулы с ИК-полем значительно превышают столкновительную ширину колебательно-вращательных линий. В этом случае в работе [12] получено стационарное решение уравнений для матрицы плотности трёхуровневой системы, дающее следующее выражение:

$$\begin{aligned} \rho_{02} \approx & F_{01} F_{12} [\delta_{10} \delta_{20} (\delta_{10} - \delta_{20})^2 + (\delta_{10} - \delta_{20}) (\delta_{10} + 2\delta_{20}) F_{01}^2 - \\ & - (\delta_{10}^2 - 6\delta_{10} \delta_{20} + \delta_{20}^2) F_{12}^2 + 2(F_{01}^2 + F_{12}^2)(F_{01}^2 - 2F_{12}^2)] \times \\ & \times [\delta_{10}^2 \delta_{20}^2 (\delta_{10} - \delta_{20})^2 + 2\delta_{20} (\delta_{10} - \delta_{20}) \times \\ & \times (\delta_{10}^2 + 2\delta_{10} \delta_{20} - 2\delta_{20}^2) F_{01}^2 - 2\delta_{10} \delta_{20} (\delta_{10}^2 - 4\delta_{10} \delta_{20} + \delta_{20}^2) \times \\ & \times F_{12}^2 + (\delta_{10}^2 + 8\delta_{10} \delta_{20} - 8\delta_{20}^2) F_{01}^4 + 2(\delta_{10}^2 - \delta_{10} \delta_{20} + 10\delta_{20}^2) \times \\ & \times F_{01}^2 F_{12}^2 + (\delta_{10}^2 - 10\delta_{10} \delta_{20} + \delta_{20}^2) F_{12}^4 + 4(F_{01}^2 + F_{12}^2)^3]^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Это теоретическое описание было применено к газу CF_3Br . ИК-излучение квазирезонансно моде ν_1 молекулы. Все существенные моменты, такие как изотопический состав (по атому брома), выбор ряда параметров в соответствии с условиями эксперимента, спектроскопические постоянные молекулы, вклад вращательных частей дипольных моментов и комбинационной поляризуемости в амплитуды различных каналов и т.п., освещены в работе [12]. Сравнение результатов расчёта с экспериментальными данными для семи линий CO_2 -лазера проведено на рис. 4а. Экспериментально обнаруженная сильная чувствительность сигнала к настройке частоты ω_{ir} на Q-ветвь двухфотонного перехода полностью подтверждается теорией.

Отметим кардинальное отличие этой зависимости от спектра линейного поглощения, представленного на рис. 4б. Не наблюдается ничего похожего на структуру фундаментальной полосы, состоящей не только из относительно узких Q-ветвей колебательно-вращательных переходов из основного состояния и первого возбуждённого состояния самой низкочастотной (двукратно вырожденной) моды $\nu_6 \approx 300 \text{ см}^{-1}$, но и не полностью показанных на рисунке широких P-ветви ($\Delta J = -1$) и R-ветви ($\Delta J = +1$), интегральное поглощение в которых практически не отличается от поглощения в Q-ветви. Причин такого поведения две. Во-первых, в спектре практически отсутствует то, что в спектроскопии четырёхволнового смешения (в частности, применительно к КАРС) называют "нерезонансным фоном", — в данном

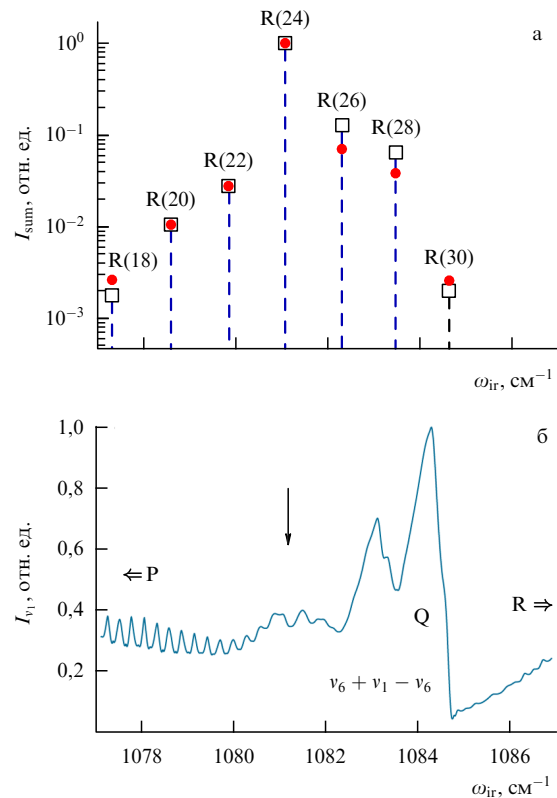


Рис. 4. (а) Зависимость интенсивности сигнала I_{sum} на частоте $\omega_{\text{sum}} = 2\omega_{\text{ir}} + \omega_{\text{vis}}$ от частоты ИК-излучения ω_{ir} в полосе ν_1 молекулы CF_3Br . Показаны экспериментальные данные (квадраты) и результаты теоретического расчёта (тёмные кружки) с соответствующим эксперименту значением $F = d_{\text{vib}} \varepsilon_{\text{ir}} / (2\sqrt{3}\hbar) = 0,1 \text{ см}^{-1}$ [12]. (б) Спектр линейного ИК-поглощения при температуре 300 К с разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$. Стрелка показывает положение синего края Q-ветви двухфотонного поглощения для $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ (содержание 49,3 %); изотопический сдвиг для более лёгкой молекулы $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ (содержание 50,7 %) составляет $0,24 \text{ см}^{-1}$.

случае это обусловлено наличием *двух* квазирезонансных переходов, т.е. отстройки δ_{10} и δ_{20} от однофотонного и двухфотонного резонансов (см. пояснение к формуле (5)) относительно малы. Во-вторых, оказывается, что вращательные факторы произведений $d_{01} d_{02} \beta_{20}$ (см. схему на рис. 3 и формулу (5)) доминируют для трёх каналов — именно тех, которые приводят к двухфотонным переходам без изменения J (соответствующие оценки с необходимыми пояснениями приведены в табл. 1).

В заключение этого раздела отметим потенциально большую практическую важность результата, представленного на рис. 4. Как известно, применения молекулярной спектроскопии для анализа молекулярных газов и смесей опираются на реперы в ИК- или КР-спектрах, характерные для каждой отдельной молекулы. В спектроскопии низкого разрешения эти реперы — колебательные частоты, а в спектроскопии высокого разрешения — полный набор колебательно-вращательных линий в различных вращательных ветвях. В случае, когда колебательные полосы различных компонентов смеси перекрываются, неизбежен весьма трудоёмкий анализ, часто опирающийся на поиск корреляций в измеренном спектре [19].

В связи с вышесказанным спектроскопический метод, который давал бы для каждой отдельной молекулы,

Таблица 1. Вклад вращательных частей дипольных моментов и комбинационной поляризуемости в амплитуды различных каналов при четырёхволновом смещении частот $\omega_{\text{sum}} = 2\omega_{\text{ir}} + \omega_{\text{vis}}$ для параллельной полосы молекулы типа симметричного волчка*

Поляризации инфракрасного и видимого излучений параллельны		
Канал	Зависимость** от K при усреднении по M	Усреднение*** по K
PP, RR	$(1/30)(J^2 - K^2)^2/J^4$	4/225
PQ, QP, QR, RQ	$(1/15)(J^2 - K^2)K^2/J^4$	2/225
PR, RP	$(1/30)(2 - 3K^2/J^2 + K^4/J^4)$	9/225
QQ	$(1/15)(K^2/J^2 + 2K^4/J^4)$	11/225
Поляризации инфракрасного и видимого излучений перпендикулярны****		
Канал	Зависимость** от K при усреднении по M	Усреднение*** по K
PP, RR	$-(1/60)(J^2 - K^2)^2/J^4$	-2/225
PQ, QP, QR, RQ	$-(1/30)(J^2 - K^2)K^2/J^4$	-1/225
PR, RP	$(1/60)(3 - 2K^2/J^2 - K^4/J^4)$	8/225
QQ	$(1/15)(2K^2/J^2 - K^4/J^4)$	7/225

* Оценки даны для $J, K \gg 1$; учтены только главные члены. Данные приведены только для параллельной составляющей колебательной комбинационной поляризуемости α_{20} , которая доминирует в случае CF_3Br (подробнее см. [12]).
 ** Нормировка отвечает стандартным формулам для вращательных частей дипольных моментов переходов [18].
 *** Грубая оценка, не учитывающая различные населённости K -подуровней и зависимости от K отстроек δ_{10} и δ_{20} .
 **** В работе [12] реализована именно эта оптимальная схема эксперимента с $\varphi = 90^\circ$ (см. рис. 3).

скажем, одну сильно выделенную по интенсивности линию в пределах колебательной полосы, мог бы оказаться востребованным. Как видим, рассматриваемый процесс генерации суммарной частоты с промежуточным двухфотонным резонансом обладает искомым спектральным свойством (во всяком случае для параллельных полос молекул типа симметричного волчка). Можно представить себе мысленный эксперимент, в котором используется широкополосное ИК-излучение, например, от параметрического генератора и узкополосное видимое излучение, применяемое, в частности, для его накачки. Тогда спектр генерации суммарной частоты будет в основном содержать узкую линию на частоте $\omega_{20} + \omega_{\text{vis}}$, если газ однокомпонентный, или несколько линий, если газ многокомпонентный. При этом линии могут легко разрешаться, даже если спектры линейного поглощения различных компонентов перекрываются.

Однако если в смеси присутствуют две изотопные модификации, как в случае CF_3Br , то возможность их раздельного детектирования неочевидна. В разделе 2.3 мы увидим, что на самом деле линия R(24) CO_2 -лазера не приходится на действительный максимум зависимости $I_{\text{sum}}(\omega_{\text{ir}})$ — спектр оказывается значительно более узким, чем можно было бы ожидать, и даже линии $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$, отстоящие друг от друга всего лишь на $0,24 \text{ см}^{-1}$, что гораздо меньше ширины Q-ветви, могут быть разрешены.

2.2. Экстремально узкий резонанс внутри Q-ветви двухфотонного перехода в параллельной полосе молекулы типа симметричного волчка

Применённая не только к выделенным частотам CO_2 -лазера теория [12] предсказывает, что при плавной перестройке частоты были бы обнаружены два чрезвычайно резких пика, отстоящих от линии R(24) CO_2 -лазера примерно на $0,08 \text{ см}^{-1}$ в красную сторону и на $0,16 \text{ см}^{-1}$ в синюю сторону (для двух изотопных модификаций — соответственно $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ и $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$), с превышением сигнала по величине примерно на порядок над максимальным сигналом в эксперименте (см. рис. 5, показывающий результаты расчёта для моноизотопного газа $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$). Чтобы понять причину эффекта, рассмотрим зависимость $I_{\text{sum}}(\omega_{\text{ir}})$ в Q-ветви двухфотонного перехода. Главный вклад в сигнал в этой области частот дают три канала: PR ($J \rightarrow J-1 \rightarrow J$), QQ ($J \rightarrow J \rightarrow J$), RP ($J \rightarrow J+1 \rightarrow J$). Пренебрежём для простоты зависимостями δ_{10} и δ_{20} от K . Тогда для всех трёх каналов

$$\delta_{20} = 2\omega_{\text{ir}} - 2\nu - 2x + (B_0 - B_2)J(J+1), \quad (8)$$

где ν — колебательная частота, $x < 0$ — спектроскопическая ангармоническая постоянная, B_0 и B_2 — вращательные постоянные в состояниях $|v=0\rangle$ и $|v=2\rangle$ соответственно. Отстройки δ_{10} для разных каналов различны:

$$\delta_{10}^{\text{PR}} = \omega_{\text{ir}} - \nu + 2B_0J + (B_0 - B_1)J(J-1),$$

$$\delta_{10}^{\text{QQ}} = \omega_{\text{ir}} - \nu + (B_0 - B_1)J(J+1), \quad (9)$$

$$\delta_{10}^{\text{RP}} = \omega_{\text{ir}} - \nu - 2B_0(J+1) + (B_0 - B_1)(J+1)(J+2),$$

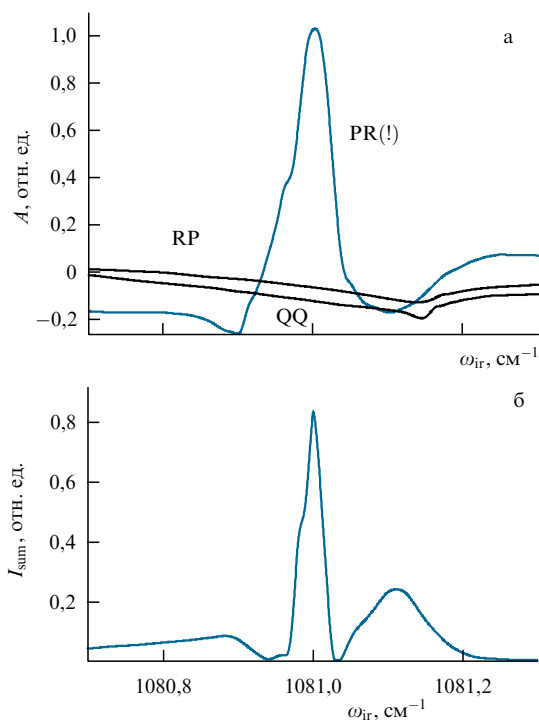


Рис. 5. (а) Теоретически рассчитанные амплитуды сигнала в трёх каналах в узком участке спектра молекулы $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$. (б) Соответствующая интенсивность сигнала как квадрат суммы амплитуд всех девяти каналов. Исходные данные те же, что и для рис. 4а, на котором проведено сравнение теоретических результатов с экспериментальными.

где B_1 — вращательная постоянная в состоянии $|v = 1\rangle$. Из (9) видно, что в QQ- и RP-каналах при $\omega_{ir} \simeq v + x$ (Q-ветвь двухфотонного перехода) имеем $\delta_{10} < 0$ для всех J , так как $|B_0 - B_1| \ll B_0$. Если теперь воспользоваться для ориентировки формулой (5), то можно понять, что при суммировании в (4) резонансная по δ_{20} часть не должна играть существенной роли, так как вблизи резонанса происходит компенсация вкладов (5) от уровней с положительными и отрицательными δ_{20} . Главное значение для суммы (4) имеет асимметрия контура в целом. Величины A^{QQ} и A^{RP} (рис. 5а) максимальны по модулю на краях Q-ветви двухфотонного перехода, а где-то в центре обращаются в нуль. Иная картина для PR-канала. Как видно из (8) и первой из формул (9), при изменении J меняет знак не только δ_{20} , но и δ_{10} . Опять взяв для ориентировки формулы (4) и (5), приходим к выводу, что величина A^{PR} должна быть максимальной на частоте $\tilde{\omega}_{ir}$, вблизи которой δ_{10} и δ_{20} при изменении J меняют знак одновременно. Используя равенство $B_0 - B_2 \approx 2(B_0 - B_1)$ и неравенство $|x| \gg B$, получаем

$$\tilde{\omega}_{ir} = v + \frac{B_0 + B_1}{2B_1} x - \frac{B_0 - B_1}{4B_1^2} x^2. \quad (10)$$

Зависимость $A^{PR}(\omega_{ir})$ вблизи частоты $\tilde{\omega}_{ir}$ можно оценить аналитически. Для этого используем формулу (7) в приближении $F_{01} \ll |\delta_{10}|$, т.е. считаем, что для подавляющего большинства состояний в сумме (4) однофотонный резонанс может быть рассмотрен в рамках теории возмущений. Тогда имеем

$$\rho_{02} \approx \frac{F_{01}F_{12}(\delta_{10}\delta_{20} + F_{01}^2 - F_{12}^2)}{(\delta_{10}\delta_{20} + F_{01}^2 - F_{12}^2)^2 + 4F_{01}^2F_{12}^2}, \quad (11)$$

где можем положить $F_{01} = F_{12}/\sqrt{2} = F$ (закон осциллятора) и использовать в явном виде формулу (8) и первую из формул (9). Далее удобно ввести резонансное на переходе $|v = 0\rangle \rightarrow |v = 1\rangle$ значение J_0 (формально нецелочисленное) для данной частоты ω_{ir} , суммирование в формуле (6) заменить интегрированием и, так как основной вклад в интеграл дают J , удовлетворяющие неравенству $|J - J_0| \ll J_0$, пренебречь зависимостью населённости от J , линеаризовать выражения для δ_{10} и δ_{20} по $J - J_0$ и распространить интегрирование на бесконечные пределы. В результате, учитывая (11), получаем следующее выражение:

$$A^{PR} \approx \frac{1}{6} \frac{\pi n(J_0) F}{\sqrt{(B_0 - B_1) J_0 [B_0(J_0 + 1) - B_1 J_0]}} U(\varepsilon), \quad (12)$$

где $n(J_0)$ — относительная населённость состояний с $J \sim J_0$, $U(\varepsilon)$ — универсальная, нормированная на единицу в максимуме функция,

$$U(\varepsilon) = \frac{3}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{[(\varepsilon^2 + 1)^2 + 8]^{1/2} - (\varepsilon^2 + 1)}{(\varepsilon^2 + 1)^2 + 8} \right\}, \quad (13)$$

переменной

$$\varepsilon = -\frac{x + 2B_1 J_0}{F} \left[\frac{B_0(J_0 + 1) - B_1 J_0}{2(B_0 - B_1) J_0} \right]^{1/2}, \quad (14)$$

представляющая собой контур с резко ($\propto |\varepsilon|^{-3}$) спадающими крыльями и шириной по полувысоте $\Delta\varepsilon \approx 3$.

Проведённое рассмотрение объясняет резкий пик в амплитуде A^{PR} на рис. 5а и, как следствие, в интенсивности сигнала на рис. 5б, полученный в результате точного численного расчёта для молекулы $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$. Положение максимума ($\varepsilon = 0$ или, что приблизительно то же самое, $\omega_{ir} = \tilde{\omega}_{ir}$) и ширина контура A^{PR} хорошо согласуются с результатами расчёта при подстановке в формулы (12)–(14) спектроскопических постоянных и значения $\sqrt{3}F = = d_{\text{vib}}E_{ir}/(2\hbar) = 0,1 \text{ см}^{-1}$.

Экспериментальное подтверждение эффекта возможно при наличии достаточно мощного лазера с плавной перестройкой частоты излучения. В частном случае газа CF_3Br можно было бы ожидать уверенного разрешения линий, принадлежащих двум изотопным молекулам, $\text{CF}_3^{79}\text{Br}$ (50,7%) и $\text{CF}_3^{81}\text{Br}$ (49,3%). Поскольку изотопический сдвиг мал ($0,24 \text{ см}^{-1}$), обычная линейная спектроскопия позволяет разрешить Q-ветви этих двух изотопных молекул только при очень низких вращательных температурах, поэтому для спектроскопических исследований обычно берутся моноизотопные газы (см., например, [20]).

2.3. Возможные применения для диагностики внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии

Внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии (intramolecular vibration redistribution — IVR) — фундаментальный процесс, происходящий в изолированной многоатомной молекуле при достаточно большой колебательной энергии. Эта область энергий, превышающих некую условную границу E_{onset} , связана с общим для систем со многими степенями свободы явлением, которое называется динамическим хаосом [21–27]. Важными характеристиками последнего являются скорости IVR из различных молекулярных мод. Для их определения используются лазерные методы как высокого спектрального, так и высокого временного разрешения (для обзора см., например, [28–30]). Процесс (1) может быть в принципе использован в обоих вариантах — в первом случае с относительно длинными квазимонохроматическими импульсами, а во втором — с ультракороткими импульсами. Рассмотрим возможные схемы, беря для оценок за основу пример⁸, проанализированный в разделах 2.2 и 2.3.

1. Ширина резонанса на рис. 5 составляет примерно $0,05 \text{ см}^{-1}$, что эквивалентно 10^{10} с^{-1} . Однако если уровень $v = 2$ лежит выше энергии E_{onset} , то эта ширина не может быть меньше однородной ширины, обусловленной эффектом IVR. Таким образом, если время IVR из состояния $|v = 2\rangle$, скажем, $\tau_{\text{IVR}} \lesssim 10 \text{ пс}$ (что действительно наблюдается для ряда молекулярных мод [33, 34]), то это привело бы к значительному уширению резонанса, а следовательно, к возможности измерения величины τ_{IVR} .

2. Ширина Q-ветви двухфотонных переходов примерно в два раза больше ширины Q-ветви линейного поглощения, т.е. можно ориентироваться на стандартную величину порядка $1-2 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре (рис. 4б). В случае, если $\tau_{\text{IVR}} \lesssim 1 \text{ пс}$, в принципе это время можно измерить в эксперименте типа "накачка —

⁸ Следует, однако, заметить, что в молекуле CF_3Br граница E_{onset} оценивается примерно как 7500 см^{-1} [31, 32], что гораздо выше энергии состояния $|v = 2\rangle$ моды ν_1 , поэтому применительно к IVR пример является чисто умозрительным.

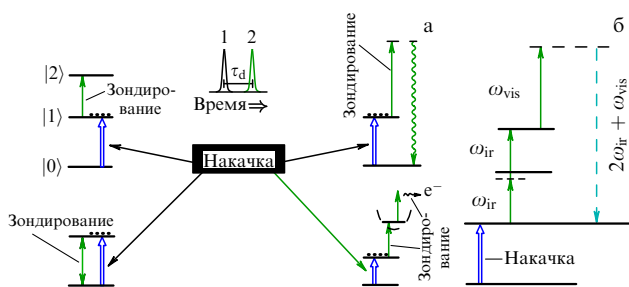


Рис. 6. Различные экспериментальные схемы для исследования процесса IVR в реальном времени. Сигнал пропорционален населённости уровня $|v = 1\rangle$. Динамика IVR диагностируется по зависимости сигнала от времени τ_d задержки зондирующего лазерного импульса 2 по отношению к импульсу 1, возбуждающему переход $|v = 0\rangle \rightarrow |v = 1\rangle$. (а) Апробированные схемы (см. текст). (б) Схема зондирования, основанная на генерации суммарной частоты с промежуточным двухфотонным резонансом.

зондирование" (pump-probe), возбуждая состояние $|v = 2\rangle$ фемтосекундным ИК-лазерным импульсом, резонансным двухфотонному переходу $|v = 0\rangle \rightarrow |v = 2\rangle$, и зондируя фемтосекундным лазерным импульсом видимого диапазона с регулируемой задержкой относительно импульса накачки. При этом величина τ_{IVR} будет оценена по спаду интенсивности направленного когерентного излучения на частотах $\omega_{sum} \approx \omega_{20} + \omega_{vis}$. Заметим, что при больших временах IVR положительный результат можно получить, только сильно сужая Q-ветвь посредством охлажденной молекулярной струи, так как отрицательным фактором является дефазировка недиагональных элементов ρ_{02} матрицы плотности для состояний с различными вращательными квантовыми числами — в данном случае время дефазировки порядка обратной ширины Q-ветви.

3. Процесс (1) может быть применён для зондирования населённости состояния $|v = 1\rangle$ в течение процесса IVR из этого состояния. Такой подход в принципе аналогичен другим апробированным методам накачки-зондирования исследования IVR в изолированной молекуле в реальном времени. Четыре такие схемы показаны на рис. 6а (с левого верхнего угла по часовой стрелке): 1) по ИК-поглощению на переходе $|v = 1\rangle \rightarrow |v = 2\rangle$ [35], 2) по антистоксову КР на переходе $|v = 1\rangle \rightarrow |v = 0\rangle$ [36–40], 3) по фотоионизации из состояния $|v = 1\rangle$ [33, 41–43] и 4) по наведённому просветлению на переходе $|v = 0\rangle \leftrightarrow |v = 1\rangle$ [34, 44–47]. Сравнительный анализ достоинств и недостатков этих методов дан в обзоре [30]. Заметим лишь, что наиболее просто интерпретируемый метод, антистоксово КР, имеет два недостатка: слабый сигнал и невозможность работы в субпикосекундном диапазоне из-за сильнеешего люминесцентного фона вследствие многофотонных процессов. Поэтому замена КР значительно более сильным когерентным процессом весьма желательна. Объясним, как с этой точки зрения можно использовать процесс (1). Схема приведена на рис. 6б. Предполагается, что состояние $|v = 1\rangle$ высокочастотной моды молекулы находится выше энергии E_{onset} . Частота зондирующего ИК-лазера настроена на Q-ветвь двухфотонного перехода $|v = 1\rangle \rightarrow |v = 3\rangle$. Время IVR из состояния $|v = 1\rangle$ будет оценено по затуханию интенсивности когерентного излучения на суммарной частоте. В действительности возможно осложнение, связанное с тем, что

спектр ИК-лазера может захватывать двухфотонный переход $|v = 0\rangle \rightarrow |v = 2\rangle$. Однако при прочих равных условиях нормированная на квадрат населённости интенсивность когерентного излучения с исходным состоянием $|v = 1\rangle$ будет в три раза больше таковой с исходным состоянием $|v = 0\rangle$. Поэтому отношение полезного сигнала к фону должно оказаться вполне приемлемым для качественных измерений, в частности, например, отношение 1:3 достигается при возбуждении первым лазерным импульсом 25 % молекул.

3. Двухфотонная спектроскопия моды, активной по отношению к комбинационному рассеянию

Перейдём теперь к обсуждению работы [1], публикация которой в *Physical Review Letters* стала причиной написания настоящей статьи. В качестве объекта исследований была выбрана молекула CH_4 (метан). Классификация и частоты колебаний этой молекулы показаны на рис. 7. Полносимметричная мода ν_1 активна только по отношению к процессу комбинационного рассеяния. Более эффективно, чем в спонтанном варианте, её спектр может быть исследован с использованием КАРС (рис. 1а). Так, в работе [49] был измерен спектр высокого разрешения Q-ветви ν_1 в молекулярном пучке, охлажденном до температуры 31,5 К. В работе [1] предложен вариант четырёхволнового смешения с тем элементом новизны по отношению к КАРС, что когерентность на переходе $|g\rangle \leftrightarrow |v_1 = 1\rangle$ создаётся не двумя лазерами видимого диапазона, разность частот которых перестраивается в окрестности ν_1 , а одним ИК-лазером, удвоенная частота которого близка к ν_1 . Различие, казалось бы, несущественное, однако в двухфотонном переходе здесь участвует (рис. 2б) промежуточный уровень — первое возбуждённое состояние ИК-активной моды ν_4 . По идее авторов [1] относительная близость этого состояния к частоте ω_{ir} должна привести к большей эффективности процесса по сравнению с таковой КАРС, а также к существенному подавлению нерезонансного фона (объяснение в этом случае аналогично приведённому в разделе 2).

Результат эксперимента представлен на рис. 8. Частота ИК-лазера перестраивалась в диапазоне $\Delta\omega_{ir} \sim$

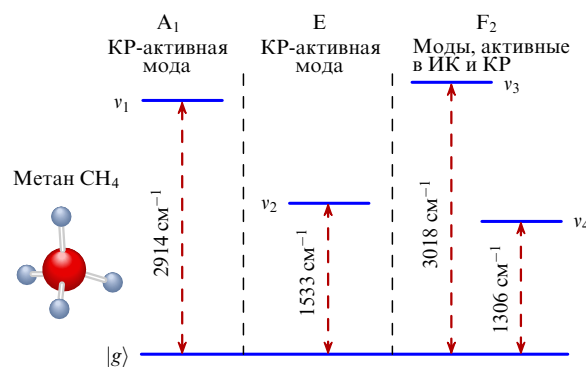


Рис. 7. Девять колебательных степеней свободы молекулы CH_4 включают в себя четыре моды [48]: невырожденную ν_1 симметрии A₁, дважды вырожденную ν_2 симметрии E и трижды вырожденные ν_3 и ν_4 симметрии F₂. Две моды активны только в КР, а две другие активны как в ИК-поглощении, так и в КР.

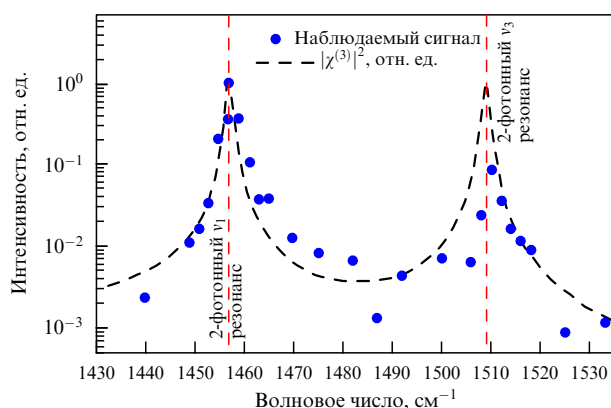


Рис. 8. Молекула метана. Зависимость интенсивности когерентного излучения суммарной частоты $\omega_{\text{sum}} = 2\omega_{\text{ir}} + \omega_{\text{vis}}$ от частоты ω_{ir} ИК-лазера. Экспериментальные (кружки) и теоретические (кривая) результаты. (Из работы [1].)

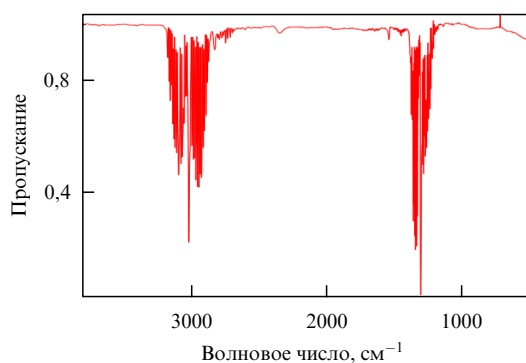


Рис. 9. Спектр пропускания молекулы CH_4 при комнатной температуре и давлении 150 мм рт. ст. в смеси с азотом при давлении 450 мм рт. ст. Разрешение 4 см^{-1} . (Источник — NIST Chemistry WebBook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.)

$\sim 100 \text{ см}^{-1}$. Пик на частоте 1457 см^{-1} отвечает двухфотонному резонансу на переходе $|g\rangle \rightarrow |v_1 = 1\rangle$. Другой пик, на частоте 1509 см^{-1} , отвечает двухфотонному резонансу на переходе $|g\rangle \rightarrow |v_3 = 1\rangle$. Нерезонансный фон действительно подавлен. Также получено хорошее согласие эксперимента и теории. Что касается большей эффективности по сравнению с эффективностью КАРС, то утверждается, что при максимальной энергии лазерных импульсов сигнал на суммарной частоте (1) более чем в 500 раз превышает сигнал спонтанного комбинационного рассеяния, однако сравнение с КАРС не проводится. Последнее удивляет, поскольку ещё в работе [49] было достигнуто разрешение отдельных линий Q-ветви полосы ν_1 с использованием непрерывных Ag^+ -лазера и накачиваемого им перестраиваемого лазера на красителе.

Для полноты картины сравним технические детали работ [1] и [12]. Параметры использованных лазерных импульсов приведены в табл. 2. Несмотря на различие их длительностей в этих двух экспериментах, "грубые" спектральные особенности идентичны, а именно: наблюдается сильная чувствительность сигнала к настройке на Q-ветвь двухфотонного перехода.

Также отметим, что эффективности двух схем с принципиальной точки зрения не различаются. Действительно, в обеих схемах присутствует один слабый переход (см. последнюю строку в табл. 2) — разностная ИК-

полоса для схемы на рис. 2б и обертоновая КР-полоса для схемы на рис. 2а, но относительная слабость этих двух переходов по параметру Борна–Оппенгеймера [50] одинакова.

С точки зрения возможных применений недостаток схемы, ориентирующейся на "случайный" промежуточный резонанс (рис. 2б), очевиден именно в силу её не-универсальности. Ещё один её недостаток состоит в том, что вряд ли можно рассчитывать на наблюдение узкого резонанса (теоретически предсказанного в разделе 2.2), поскольку чрезвычайно маловероятно, что промежуточный квазирезонанс попадёт в область полосы поглощения. Так, в случае молекулы метана частота ИК-активной моды ν_4 (см. рис. 7) отличается от половины частоты ν_1 на -151 см^{-1} и от половины частоты ν_3 на -203 см^{-1} , в то время как полуширина полосы по основанию в сторону меньших длин волн составляет лишь 70 см^{-1} (рис. 9).

Однако имеется и важное преимущество — возможность двухфотонной спектроскопии КР-активной моды в молекуле с центром симметрии, для которой ИК-переходы запрещены. Это преимущество может оказаться особенно важным для измерения скоростей IVR из возбуждённых состояний КР-активных мод. Весьма актуальные примеры — молекулы C_6H_6 , $\text{W}(\text{CO})_6$ и $\text{Cr}(\text{CO})_6$, для которых процесс IVR из ИК-активных мод исследовался в работах соответственно [51, 52], [44, 45] и [34]. Для

Таблица 2. Сравнение некоторых характеристик экспериментов [1] и [12] по генерации суммарной частоты $\omega_{\text{sum}} = 2\omega_{\text{ir}} + \omega_{\text{vis}}$

Характеристика	Эксперимент [1]	Эксперимент [12]
ИК-лазер Энергия и длительность импульса Ширина линии	Параметрический генератор* 6 мкДж, 30 пс Не указана***	CO_2 -лазер Максимальная энергия** $\leq 1 \text{ Дж}$, 80–300 нс $0,03 \text{ см}^{-1}$
Лазер видимого диапазона Энергия и длительность импульса	Nd:YAG, 2-я гармоника (532 нм) 330 мкДж, 30 пс	Nd:YAG, 2-я гармоника (532 нм) 40 мДж, 10 пс
"Слабый" переход	$ v_4 = 1\rangle \rightarrow v_1 = 1\rangle$, разностная ИК-полоса	$ v = 2\rangle \rightarrow v = 0\rangle$, обертоновый КР-переход

* Использовалась фокусировка, но плотность энергии не указана.
 ** В действительности использовались плотности энергии $30 - 50 \text{ мДж см}^{-2}$.
 *** Если судить по размеру экспериментальных точек, то ширина линии $\sim 1 \text{ см}^{-1}$.

исследований IVR из КР-активных мод в принципе применимы те же подходы, что и рассмотренные в разделе 2.3.

4. Заключение

Итак, мы на двух примерах описали реально осуществлённый метод нелинейной когерентной спектроскопии, позволяющий в принципе получать значительно более селективную идентификацию молекул, чем это обеспечивают методы линейной спектроскопии. Выигрыш достигается благодаря чрезвычайно высокой чувствительности интенсивности сигнала к настройке частоты ИК-лазера на Q-ветвь двухфотонного перехода. Впервые систематическое исследование указанного резонансного свойства было продемонстрировано в работе [12] на примере ряда молекул типа сферического и симметричного волчка. Новый результат (также для сферического волчка) недавно был получен в работе [1]. Авторы [1] в заключении своей статьи в качестве возможных полезных применений указали "детектирование молекулярных газов для диагностики окружающей среды, а также создание изображений в микроскопии, селективных по химическим соединениям" ("molecular gas detection in environmental applications as well as chemical-specific imaging in microscopy"). Мы в большей степени хотим акцентировать внимание на физических приложениях, таких как получение сверхузких по спектру реперов молекул (см. раздел 2.2), а также возможности исследования процесса внутримолекулярного перераспределения колебательной энергии (см. раздел 2.3).

Спектроскопические возможности метода генерации суммарной частоты можно расширить, используя две частоты ИК-лазерного излучения. В этом случае узкий резонанс с шириной порядка $d_{\text{vib}} E_{\text{ir}} / (2\hbar)$, естественно, будет наблюдаться при настройке частот на Q-линии однофотонных переходов 0–1 и 1–2, отвечающие одному и тому же J . Интерес также может представлять вариант генерации суммарной частоты $\omega_{\text{sum}} = \omega_{\text{mw}} + \omega_{\text{ir}} + \omega_{\text{vis}}$, в котором на первой ступени имеет место микроволновой, чисто вращательный переход с определённым J . Однако применение таких "трёхчастотных" схем, намного более сложных по сравнению с "двухчастотными", может быть оправдано только спецификой задачи — в частности, в случае, когда необходима селективность по вращательному состоянию.

Отметим самое существенное, на наш взгляд, обстоятельство, которое затормозило уже более чем на 30 лет внедрение метода в когерентную лазерную спектроскопию молекул. Это отсутствие достаточно мощных лазеров ИК-диапазона с малой шириной линии, которые, помимо того, плавно перестраиваемы и стабильны по частоте. Созданный ещё в 1970-х годах такой CO₂-лазер высокого давления [53–55] оказался (даже несмотря на внедрение в качестве опытного образца) весьма капризным инструментом. Нам неизвестны лаборатории не только у нас в стране, но и в мире, использующие его в настоящее время для спектроскопических измерений. В действительности такой лазер, сочетающий высокую мощность и малую ширину линии, был бы идеальным инструментом для спектроскопии в области длин волн 9–11 мкм. Параметрические генераторы (такие, как использованный в работе [1]) в действительности не имеют

альтернативы на сегодняшний день⁹. Здесь усилия следует направлять в первую очередь на значительное сужение линии генерации, для того чтобы можно было наблюдать сверхузкий резонанс (см. рис. 5), обусловленный одновременным вкладом от многих вращательных состояний. Отметим, что интенсивность лазера также важна для того, чтобы случайные двухфотонные резонансы на индивидуальных колебательно-вращательных двухфотонных переходах проявлялись лишь как малые случайные флуктуации¹⁰. Как отмечалось, эффект можно наблюдать с применением плавно перестраиваемого ИК-лазера. Наличие узкого резонанса может оказаться важным для тех задач молекулярной спектроскопии, в которых необходимо разрешать либо спектры компонентов смеси с перекрывающимися полосами ИК-поглощения, либо перекрывающиеся полосы с различными исходными колебательными состояниями молекулы (задача такого рода возникает при исследованиях нестационарной колебательной динамики молекул, как, например, при охлаждении в сверхзвуковых струях или многофотонном возбуждении молекул ИК-лазерным излучением).

Продемонстрированные результаты относятся в основном к сферическим волчкам и параллельным полосам симметричных волчков. Единственное исключение — молекула BC_l₃, в случае которой исследовалась перпендикулярная полоса (двукратно вырожденная мода ν_3) [12]. В этом случае сильно выделенный сигнал был зарегистрирован на трёх соседних линиях CO₂-лазера. Есть ли в этом случае более чётко выраженная резонансная структура, сказать без детального расчёта сложно. Поэтому можно предвидеть, что расчёты эффекта генерации суммарной частоты с промежуточным двухфотонным резонансом для перпендикулярных полос симметричных волчков и различных полос асимметричных волчков, опирающиеся на прецизионное определение спектроскопических постоянных, будут весьма актуальными.

Список литературы

1. Traverso A J et al. *Phys. Rev. Lett.* **120** 063602 (2018)
2. Ахманов С А, Коротеев Н И *УФН* **123** 405 (1977); Akhmanov S A, Koroteev N I *Sov. Phys. Usp.* **20** 899 (1977)
3. Ахманов С А, Коротеев Н И *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света* (М.: Наука, 1981)
4. Akhmanov S A, in *Nonlinear Spectroscopy* (Ed. N Bloembergen) (Amsterdam: North Holland, 1977) Ch. 9; Ахманов С А, в кн. *Нелинейная спектроскопия* (Под ред. Н Бломбергера) (М.: Мир, 1979) с. 267
5. Kildal H, Brueck S R J *Phys. Rev. Lett.* **38** 347 (1977)
6. Kung R T V, Many S A *Appl. Phys.* **50** 2548 (1979)
7. Ахманов С А и др. *Письма в ЖТФ* **5** 1507 (1979)
8. Chung K M, Stevens G, Becker M F *IEEE J. Quantum Electron.* **15** 874 (1979)

⁹ Однако можно надеяться, что уже в ближайшем будущем ещё одним адекватным по своим параметрам альтернативным инструментом станут квантово-каскадные лазеры (для обзора см., например, [56]).

¹⁰ Возможно, вклад в решение поставленных задач внесёт быстро прогрессирующая техника основанных на параметрической генерации мощных лазерных систем, генерирующих ультракороткие импульсы среднего ИК-диапазона (см., например, [57]).

9. Евсеев И В, Рубцова Н Н, Самарцев В В *Когерентные переходные процессы в оптике* (М.: Физматлит, 2009) Гл. 2
10. Зельдович Б Я, Пилипецкий Н Ф, Шкунов В В *УФН* **138** 249 (1982); Zel'dovich B Ya, Pilipetskii N F, Shkunov V V *Sov. Phys. Usp.* **25** 713 (1982)
11. Летохов В С, Чеботаев В П *Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения* (М.: Наука, 1990) Гл. 6
12. Должиков В С и др. *Квантовая электроника* **13** 887 (1986); Dolzhikov V S et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **16** 580 (1986)
13. Pellin M J, Yardley J T *Appl. Phys. Lett.* **29** 304 (1976)
14. Ахманов С А *Квантовая электрон.* **3** 1846 (1976); Akhmanov S A *Sov. J. Quantum Electron.* **6** 1012 (1976)
15. Варакин В Н, Гордиенко В М, Лопатин А Ф, Препринт № 3 (М.: Физический факультет МГУ, 1981)
16. Варакин В Н, Гордиенко В М, в кн. *Труды VII Вавилонской конференции по нелинейной оптике, июнь 1981 г.* Ч. II (Под ред. С Г Раутиана) (Новосибирск: Институт автоматизации и электрометрии СО АН СССР, 1982) с. 214
17. Желтиков А М, Коротеев Н И *УФН* **169** 385 (1999); Zheltikov A M *Phys. Usp.* **42** 321 (1999)
18. di Lauro C, Mills I M *J. Mol. Spectrosc.* **21** 386 (1966)
19. Smith A L *Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-Solving* (Chemical Analysis, Vol. 54) (New York: Wiley, 1979); Пер. на русск. яз.: Смит А *Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение* (М.: Мир, 1982)
20. Bürger H, Burczyk K, Schulz P *Spectrochim. Acta A* **38** 627 (1982)
21. Заславский Г М, Чириков Б В *УФН* **105** 3 (1971); Zaslavskii G M, Chirikov B V *Sov. Phys. Usp.* **14** 549 (1972)
22. Гапонов-Грехов А В, Рабинович М И *УФН* **128** 579 (1979); Gaponov-Grekhov A V, Rabinovich M I *Sov. Phys. Usp.* **22** 590 (1979)
23. Chirikov B V *Phys. Rep.* **52** 265 (1979)
24. Lichtenberg A J, Leiberman M A *Regular and Stochastic Motion* (New York: Springer, 1983); Пер. на русск. яз.: Лихтенберг А, Либерман М *Регулярная и стохастическая динамика* (М.: Мир, 1984)
25. Заславский Г М *Стохастичность динамических систем* (М.: Наука, 1984); Пер. на англ. яз.: Zaslavsky G M *Chaos in Dynamic Systems* (New York: Harwood Acad. Publ., 1985)
26. Gutzwiller M C *Chaos in Classical and Quantum Mechanics* (New York: Springer, 1990)
27. Ott E *Chaos in Dynamical Systems* (New York: Cambridge Univ. Press, 1993)
28. Lehmann K K, Scoles G, Pate В Н *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** 241 (1994)
29. Nesbitt D J, Field R W *J. Phys. Chem.* **100** 12735 (1996)
30. Макаров А А, Малиновский А Л, Рябов Е А *УФН* **182** 1047 (2012); Makarov A A, Malinovsky A L, Ryabov E A *Phys. Usp.* **55** 977 (2012)
31. Doljikov Yu S et al. *Chem. Phys. Lett.* **124** 304 (1986)
32. Должиков Ю С и др. *ЖЭТФ* **90** 1982 (1986); Dolzhikov Yu S et al. *Sov. Phys. JETP* **63** 1161 (1986)
33. Yamada Y et al. *J. Chem. Phys.* **120** 7400 (2004)
34. Chekalin S V et al. *J. Phys. Chem. A* **118** 955 (2014)
35. Yoo H S, DeWitt M J, Pate В Н *J. Phys. Chem. A* **108** 1348 (2004)
36. Малиновский А Л, Макаров А А, Рябов Е А *Письма в ЖЭТФ* **80** 605 (2004); Malinovsky A L, Makarov A A, Ryabov E A *JETP Lett.* **80** 532 (2004)
37. Malinovsky A L et al. *Chem. Phys. Lett.* **419** 511 (2006)
38. Малиновский А Л, Макаров А А, Рябов Е А *ЖЭТФ* **133** 45 (2006); Malinovsky A L, Makarov A A, Ryabov E A *JETP* **106** 34 (2006)
39. Makarov A A, Malinovsky A L, Ryabov E A *J. Chem. Phys.* **129** 116102 (2008)
40. Malinovsky A L, Makarov A A, Ryabov E A *Письма в ЖЭТФ* **93** 139 (2011); *JETP Lett.* **93** 124 (2011)
41. Ebata T et al. *J. Phys. Chem. A* **105** 8623 (2001)
42. Yamada Y, Mikami N, Ebata T *J. Chem. Phys.* **121** 11530 (2004)
43. Yamada Y et al. *J. Chem. Phys.* **123** 124316 (2005)
44. Myers D J et al. *Chem. Phys. Lett.* **312** 399 (1999)
45. Stromberg C, Myers D J, Fayer M D *J. Chem. Phys.* **116** 3540 (2002)
46. Компанец В О и др. *Письма в ЖЭТФ* **92** 157 (2010); Kompants V O et al. *JETP Lett.* **92** 135 (2010)
47. Chekalin S V et al. *Chem. Phys. Lett.* **512** 178 (2011)
48. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Физматлит, 1963) с. 440; Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1965)
49. Gustafson E K, McDaniel J C, Byer L R *Opt. Lett.* **7** 434 (1982)
50. Born M, Oppenheimer R *Ann. Physik* **84** 457 (1927)
51. Page R H, Shen Y R, Lee Y T *Phys. Rev. Lett.* **59** 1293 (1987)
52. Page R H, Shen Y R, Lee Y T *J. Chem. Phys.* **88** 4621 (1988)
53. Bagratashvili V N et al. *Opt. Commun.* **9** 135 (1973)
54. Баграташвили В Н, Князев И Н, Лобко В В *Квантовая электроника* **2** 1577 (1975); Bagratashvili V N, Knyazev I N, Lobko V V *Sov. J. Quantum Electron.* **5** 857 (1975)
55. Баграташвили В Н и др. *Квантовая электроника* **3** 1011 (1976); Bagratashvili V N et al. *Sov. J. Quantum Electron.* **6** 541 (1976)
56. Vitiello S M et al. *Opt. Express* **23** 5167 (2015)
57. Митрофанов А В и др. *УФН* **185** 97 (2015); Mitrofanov A V et al. *Phys. Usp.* **58** 89 (2015)

On a half-forgotten but very powerful method for coherent spectroscopy of molecules

A.A. Makarov^(1,2), E.A. Ryabov⁽¹⁾

⁽¹⁾ *Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences, ul. Fizicheskaya 5, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation*

⁽²⁾ *National Research University "Higher School of Economics", ul. Myasnitskaya 20, 101000 Moscow, Russian Federation
E-mail: amakarov@isan.troitsk.ru, ryabov@isan.troitsk.ru*

The sum-frequency generation involving two infrared laser quanta and a single visible-range laser quantum is a four-wave mixing process that is virtually not used in practice. Nevertheless, this process provides an extremely high selectivity with respect to the Q-branch of the two-photon vibrational transition in molecules. We explore here two publications, one that is more than thirty years old and another that appeared in 2018, to show broad potential applications of the method. The objective reasons due to which that potential has not been used so far are discussed.

Keywords: sum frequency generation, two-photon resonance, infrared spectroscopy of molecules

PACS numbers: 33.20.Ea, 42.62.Fi, **42.65. – k**

Bibliography — 57 references

Received 11 June 2018, revised 5 December 2018

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **189** (3) 271–280 (2019)

Physics – Uspekhi **62** (3) (2019)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.12.038492>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.12.038492>