УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

621.378 1

многофотонные процессы

А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Ходовой

содержание

1.	Элементариая теория и общий обзор экспериментов по многофотонным про-		
П.	цессам	3	
III. Цил	ный . Многофотовные процессы, требующие учета питерференционных явлений тированная литература	20 37 61	

1. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРНЯ II ОБЩИЙ ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО МНОГОФОТОННЫМ ПРОЦГССАМ

§ 1. Введение

Под многофотонными мы будем подразумевать процессы взаимодействия излучения с веществом, сопровождающиеся поглощением или испусканием (или тем и другим) в элементариом акте не менее двух фотонов. Вероятпость такого элементарного акта не может быть формально представлена в виде произведения вероятлостей поглощения и испускания отдельных фотонов.

Интерес к многофотонным процессам резко возрос в последние годы в связи с наблюдением квантовых явлений в радиодианазоне, с одной стороны, и появлением оптических квантовых теператоров (лазеров), с другой.

Хотя теоретически многофотонные процессы рассматривались еще в первые годы создания квантовой механики 1-3, однако экспериментальные возможности чого времени не позволили наблюдать многие предсказываемые явления. Основной трудностью изучения многофотонных грецессов является чрезвычайно малая их вероятность по сравнению с однофотоиными. Как правило, для наолюдения многофотонных процессов необходимы плотности излучения, на много порядков превышающие зе, которые используются для наблюдения однофотонных процессов. В оптическом диапазоне до появления лазеров экспериментально доступным оказалось наблюдение только двухфотонных процессов рассеяния света (резонансная флуоресценция, рэлеевское и комбинационное рассеяние). Многофотонные процессы, связанные с поглощением или вынужденным испусканием в элементарном акте нескольких фотонов возбуждающего поля излучения, впервые наблюдались в радиоднапазоне в связи с относительной простотой создания достаточно мощных источников излучения в этом диапазоне, а затем с появлением лазеров и в оптическом диапазоне.

что представляется диаграммой на рис. 1, б. Она показывает, что коэффициент a_{nm} отличен от нуля в интервале от t_1 до t, а a_{nm}^* — в интервале от t_2 до t. Поскольку t_1 и t_2 являются просто переменными интегрирования и поэтому представляют собой текущие координаты на диаграмме рпс. 1, б, то нет оснований заранее считать, что $t_1 = t_2$. Вместе с тем, если бы $t_1 = t_2$, то при $t < t_1$ были бы отличны от нуля только $a_{mm}^{(0)}$ и $a_{mm}^{(0)}$ (т. е. только $|a_{mm}^{(0)}|^2$) и система могла быть обнаружена только в исходном состоянии *m*. Совершенно так же при $t > t_1$ только $|a_{nn}^{(1)}|^2 \neq 0$ и система находится в состоянии п. Таким образом, момент времени $t_1 = t_2$ выступает в этом случае как момент перехода квантовой системы из состояния *m* в состояние *n* под действием возмущения. Если $t_1 \neq t_2$, то в интервале $t_2 > t > t_1$ отличны от нуля коэффициенты $a_{mm}^{(0)}$ и $a_{mm}^{(0)*}$ или $a_{nm}^{(1)}$ и $a_{mm}^{(0)*}$, т. е. система может находиться в суперпозиционном состоянии. Забегая вперед, заметим, что величина интервала времени $t_2 - t_1$ существенно зависит от спектра возмущения и играет роль длительности элементарного акта однофотонного перехода.

Во втором приближении

$$a_n(t) = a_{nm}^{(2)}(t) = \sum_{n'} (i\hbar)^{-2} \int_0^t V_{nn'}(t_1) \exp(i\omega_{nn'}t_1) dt_1 \int_0^{t_1} V_{n'm}(t_2) \exp(i\omega_{n'm}t_2) dt_2$$

$$\begin{split} \mathbf{H} \\ a_n^*(t) &= a_{nm}^{(2)} *(t) = \\ &= \sum_{n''} (ih)^{-2} \int_0^t V_{nn''}^*(t_3) \exp\left(-i\omega_{nn''}t_3\right) dt_3 \int_0^{t_3} V_{n''m}(t_4) \exp\left(-i\omega_{n''m}t_4\right) dt_4, \end{split}$$

что представлено соответствующей диаграммой на рис. 1, *е*. Теперь в интервале времен от 0 до *t* отличные от нуля значения приобретают амплитуды промежуточных (n', n'') и конечного (n) состояний. Суммирование по промежуточным состояниям отражает возможность достижения конечного состояния через ряд промежуточных, связанных с начальным и конечным отличными от нуля матричными элементами. В каждом переходе система поглощает (или испускает) один фотон. Поэтому переход $m \rightarrow n$ соответствует двухфотонному процессу.

Если бы $t_2 = t_4$ и $t_1 = t_3$, то при $t < t_2$ только $|a_{mm}^{(0)}|^2 \neq 0$ и система находилась бы в состоянии *m*; при $t_2 < t < t_1$ спстема может находиться как в чистых промежуточных состояниях *n'* или *n''* ($|a_{n'm}^{(1)}|^2 \neq 0$ или $|a_{n'm}^{(1)}|^2 \neq 0$), так и в их суперпозиционном состоянии; и наконец, при $t > t_1$ система находится в состоянии *n*. Таким образом, второе приближение рассматривает перехоч $m \to n$ как происходящий в два этапа через ряд промежуточных состояний. В общем случае $t_2 \neq t_4$ и $t_1 \neq t_3$; при этом интервалы времени $t_4 - t_2$ и $t_3 - t_1$ играют роль времен переходов из начального в промежуточное и из промежуточного в копечное состояние, а промежуток между этими интервалами — время между отдельными переходами в двухфотонном процессе.

Аналогичным образом можно рассмотреть третье и более высокие приближения, описывающие процессы с участнем трех и более фотонов в каждом переходе из начального в конечное состояние.

2. Некоторые характеристики однофотонных процессов. Напомним на примере однофотонных процессов некоторые важные понятия, которые будут широко использованы ниже. В качестве примера рассмотрим в дипольном электрическом приближении однофотонный процесс перехода атома из нижнего *m* в верхнее *n* состоя ние под действием поля излучения. Это поле для простоты будем pacсматривать классически *). Тогда

$$V(t) = -\mathbf{d}\mathbf{E}(t),\tag{7}$$

где d — оператор дипольного момента атома, а E(t) — напряженность электрического поля в точке его расположения. Вероятность перехода $m \rightarrow n$ за время τ , согласно (5) и (6), равна

$$W_{mn}(\tau) = |a_{nm}^{(1)}(\tau)|^{2} = \int_{0}^{\tau} dt_{1} \int_{0}^{\tau} E^{*}(t_{1}) E(t_{2}) \exp\left[-i\omega_{nm}(t_{1}-t_{2})\right] |d_{mn}|^{2}\hbar^{-2} dt_{2}, \quad (8)$$

где d_{mn} — матричный элемент проекции дипольного момента на направление поля E(t). В радиодиапазоне поле может быть описано аналитической функцией, в простейшем случае — гармонической. В оптическом диапазоне поля E(t) представляют собой совокупность большого числа полей отдельных гармоник со случайными фазами ⁸ (случай оптических квантовых генераторов пока исключаем). В результате амплитуда и фаза поля подвергаются нерегулярным флуктуациям, быстрота которых существенно зависит от эффективной ширины $\Delta \omega$ спектра E(t), и могут рассматриваться как неизменные только в интервале времени $\Delta t \leq (\Delta \omega)^{-1}$. Для таких полей вероятность перехода $m \rightarrow n$ вычисляется путем усреднения W_{mn} (т) по закону W(E) распределения поля E(t)⁹:

$$\overline{W}_{mn}(\tau) = \sum_{E(t)} W_{mn}(\tau, E) W(E), \qquad (9)$$

где W_{mn} (τ , E) — вероятность перехода $m \to n$ при определенном ноле E (t). Это усреднение представляет собой линейную операцию и сводится к усреднению под знаком интеграла в (8) произведения $E^*(t_1) E$ (t_2). Результат усреднения $\langle E^*(t_1) E(t_2) \rangle$ представляет собой момент второго порядка или функцию корреляции $\Phi(t_1, -t_2)$ поля E(t), знания которой достаточно для вычисления усредненной вероятности \overline{W}_{mn} (τ). В случае обычных оптических источников излучения постоянной интенсивности функция корреляции зависит только от разности времен $t_1 - t_2$ и связана со спектральной плотностью $I(\omega)$ следующим образом ^{8, 10, 11}:

$$\Phi(t_1, t_2) = \Phi(t_1 - t_2) = 8\pi c^{-1} \int_{-\infty}^{-\infty} I(\omega) e^{i\omega(t_1 - t_2)} d\omega, \qquad (10)$$

откуда следует, что функция корреляции отлична от нуля, только если $t_1 - t_2 \leq (\Delta \omega)^{-1}$. В течение этого времени поле можно считать мало отличным от когерентного. Величина $\Delta t = (\Delta \omega)^{-1}$ существенно определяет эффективное время элементарного акта перехода и время установления стационарного состояния взаимодействия поля излучения с квантовой системой.

Действительно, из (5), (6) и (9) следует, что вероятность P_{mn} перехода $m \rightarrow n$ в единицу времени (т. е. интенсивность поглощения) может быть записана в виде

$$P_{mn}(t) = \frac{dW_{mn}(t)}{dt} = -\hbar^{-2} |d_{mn}|^2 \int_{t_0}^{t} dt' \Phi(t, t') \{ \exp \left[i\omega_{nm}(t-t') \right] + \exp \left[-i\omega_{nm}(t-t') \right] \}.$$
(11)

*) Квантовое рассмотрение поля излучения не меняет результатов 7.

Значения $\Phi(t, t') = \Phi(t - t')$ быстро падают, если t' отличается от tна величину, большую $(\Delta \omega)^{-1}$. Поэтому интенсивность поглощения в данный момент t определяется не полным временем действия возбуждающего излучения от нуля до t, а только действием в течение интервала $\sim (\Delta \omega)^{-1}$, предшествующего моменту t. Далее, острота функции $\Phi(t, t')$ позволяет заменить при $t \gg (\Delta \omega)^{-1}$ нижний предел в интеграле (11) на — ∞ . Тогда с учетом (10) имеем

$$P_{mn} = \hbar^{-2} \cdot 8\pi |d_{mn}|^2 c^{-1} I(\omega_{nm}), \qquad (12)$$

$$W_{mn}\left(t\right) = P_{mn} t. \tag{13}$$

Это означает, что через интервал времени t порядка $(\Delta \omega)^{-1}$ после начала действия излучения устанавливается стационарный режим взаимодействия последнего с квантовой системой, характеризующийся тем, что



вероятность перехода в единицу времени постоянна, а полная вероятность перехода $m \rightarrow n \kappa$ моменту времени t пропорциональна t.

На основании изложенного время $\Delta t = (\Delta \omega)^{-1}$ может быть интерпретировано как эффективная продолжительность элементарного акта поглощения ¹². Эта интерпретация согласуется с классическим представлением поля как совокупности отдельных волновых пакетов, взаимодействующих с атомом в течение времени, равного обратной ширине их спектра⁸.

Случай взаимодействия системы с монохроматическим едельного перехода $\Delta\omega
ightarrow 0$ в

полем может быть получен путем предельного перехода $\Delta \omega \rightarrow 0$ в написанных выше выражениях. Тогда (8) и (10) дают

$$\overline{W}_{mn}(t) = 8\pi |d_{mn}|^2 \cdot 4I(\omega) \hbar^{-2} c^{-1} (\omega - \omega_{nm})^{-2} \sin^2(\omega - \omega_{nm}) \frac{t}{2} .$$
(14)

На рис. 2 приведена зависимость $\sin^2 [(\omega - \omega_{nm}) t/2] / (\omega - \omega_{nm})^2$ от частоты с возбуждающего излучения. Высота основного максимума, определяющая вероятность найти систему в состоянии n к моменту t при действии резонансного поля ($\omega = \omega_{nm}$), растет пропорционально t^2 . Значительная вероятность перехода системы $m \rightarrow n$ сохраняется в интервале $\omega = \omega_{nm} \pm 2\pi/t$. Иначе говоря, для каждой частоты ω существует область времен $t \approx 2\pi/|\omega_{nm} - \omega|$, в пределах которой вероятность перехода $m \to n$ такого же порядка, как и при резонансном возбуждении. Такая зависимость \overline{W}_{mn} (t) от ω может рассматриваться и как отражение сложного спектра гармонического колебания, ограниченного временем t, и как отражение того, что закон сохранения энергии за интервал времени t взаимодействия квантовой системы и поля излучения выполняется лишь с точностью до энергетического соотношения неопределенности $\Delta Et \gg \hbar$. Только в предельном случае $t \rightarrow \infty$ требование закона сохранения энергии приводит к возможности возбуждения перехода $m \to n$ лишь одной резонансной гармоникой $\omega = \omega_{nm}$.

В приведенном рассмотрении не учитывалась конечная ширина энергетических уровней квантовой системы, т. е. конечное время жизни на уровнях m и n. В простейшем случае такой учет может быть произведен в предположении, что распад k-го состояния следует закону $\exp(-\Gamma_k t)$, где Γ_h^{-1} — время жизни этого состояния. Тогда распределение энергии системы в k-м состоянии описывается функцией Лоренца

$$W_{k}(E) = \frac{\hbar \Gamma_{k}}{2\pi} \left[(E - E_{k})^{2} + \frac{\hbar^{2} \Gamma_{k}^{2}}{4} \right]^{-1}, \qquad (15)$$

а выражение для амплитуд состояний (6) остается справедливым при замене E_k на $E_k - (i\hbar\Gamma_k/2)^4$. Можно показать, что в этом случае при



Рис. 3. Резонансное возбуждение излучением с «узким» (a) и «широким» (б) спектром.

достаточно больших временах t ($t \gg \Gamma_{nm}^{-1}$), когда закончатся нестационарные процессы, вероятность перехода $W_{mn}(\infty)$ равна *)

$$W_{mn}(\infty) = 8\pi |d_{mn}|^2 c^{-1} h^{-2} \Gamma_m^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} 2\Gamma_{nm} \left\{ \frac{I(\omega)}{[(\omega - \omega_{nm})^2 + \Gamma_{nm}^2]} \right\} d\omega, \quad (16)$$

где $\Gamma_{nm} = (\Gamma_n + \Gamma_m)/2$. Результат интегрирования существенным образом зависит от соотношения между шириной спектрального распределения $\Delta \omega$ функции $I(\omega)$ и суммой естественных полуширин уровней *m* и *n* (Γ_{nm}). Рассмотрим два предельных случая возбуждения системы излучением с «узким» и «широким» спектрами. В первом случае $\Delta \omega \ll \Gamma_{nm}$, т. е. спектр возбуждающего излучения расположен в узкой по сравнению с Γ_{nm} области вблизи частоты ω_0 (вообще говоря, не равной ω_{nm} , — рис. 3, *a*). Тогда

$$W'_{mn}(\infty) = 16\pi |d_{mn}|^2 I_0 \Gamma_{nm} c^{-1} \hbar^{-2} \Gamma_m^{-1} [\Gamma_{nm}^2 + (\omega_0 - \omega_{nm})^2]^{-1}, \qquad (17)$$

где

$$I_{0} = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega) d\omega$$

- полная интенсивность возбуждения. Контур линии поглощения

^{*)} Величина W_{mn} (∞) определена здесь как отношение полной поглощенной энергии к энергии перехода $\hbar \omega_{nm}$.

является лоренцевым с полушириной Γ_{nm} (сравни с формулой (15)). В случае $\Gamma_m \gg \Gamma_n$ и $|\omega_0 - \omega_{nm}|^2 \ll \Gamma_m^2/4$ величина $W_{mn}(\infty)$ про-порциональна Γ_m^{-2} , т. е. квадрату времени жизни начального состоя-ния *m*. Это отвечает тому, что при $\Delta \omega \ll \Gamma_m$ эффективная продолжительность процесса поглощения одной квантовой системой $\Delta t = (\Delta \omega)^{-1}$ много больше времени жизни начального состояния Γ_m^{-1} и вероятность поглощения фотона с частотой $\omega_0 \approx \omega_{nm}$ пропорциональна квадрату времени (см. формулу (14) и рис. 2).

Во втором случае возбуждения излучением с «широким» спектром $\Delta \omega \gg \Gamma_{nm}$ (рис. 3, б) величину I (ω) можно считать постоянной в области частот вблизи ω_{nm} (I (ω_{nm})), где интеграл в (16) отличен от нуля. Тогда

$$W_{mn}(\infty) = 16\pi^2 |d_{mn}|^2 I(\omega_{nm}) c^{-1} h^{-2} \Gamma_m^{-1}.$$
 (18)

Из этого выражения следует, что если эффективное время поглощения $\Delta t = (\Delta \omega)^{-1}$ много меньше времени жизни начального состояния Γ_m^{-1} ,



Рис. 4. Трехуровневая схема двухфотонного перехода.

то вероятность перехода $W_{mn}\left(\infty
ight)$ с точностью до множителя 2 правна произведению вероятности перехода $m \rightarrow n$ в единицу времени (см. формулу (12)) на среднее время жизни системы в начальном состоянии Γ_m^{-1} . Это соответствует тому, что основной вклад в вероятность перехода вносит область времен $t \gg (\Delta \omega)^{-1}$ (но еще $t \ll \Gamma_m^{-1}$), где вероятность перехода $\overline{W}_{mn}(t)$ пропорциональна времени t, а полное время поглощения ограничивается величиной Γ_m^{-1} .

3. Двухфотонные переходы (процессы второго порядка). Прежде чем перейти к рассмотрению общих закономерностей многофотонных процессов, подчеркнем некоторые особенности двухфотонных процессов на двух простых примерах. В качестве первого примера рассмотрим в дипольном электрическом приближе-

нии переход атома из нижнего состояния т в верхнее n с поглощением двух фотонов поля излучения E (t). Для простоты будем полагать, что кроме начального и конечного уровней имеется еще только один уровень k с энергией E_k и затуханием Г_k (рис. 4.) Усредненная вероятность двухфотонного перехода $\overline{W}_{mn}(t)$ за время t, согласно (6), будет

$$\overline{W}_{mn}(t) = \overline{|a_{nm}^{(2)}(t)|^2} = h^{-4} |d_{mk}|^2 |d_{hn}|^2 \times \\
\times \int_{0}^{t} dt_1 \int_{0}^{t_1} dt_2 \int_{0}^{t} dt_3 \int_{0}^{t_3} dt_4 \langle E(t_1) E(t_2) E^*(t_3) E^*(t_4) \rangle \exp\{(i\omega_{nk} - \Gamma_k/2) t_1 + \\
+ (i\omega_{hm} + \Gamma_k/2) t_2 - (i\omega_{nk} + \Gamma_k/2) t_3 - (i\omega_{hm} - \Gamma_k/2) t_4\}.$$
(19)

Единственная характеристика поля, которая должна быть известна для вычисления $\overline{W}_{mn}(t)$, — момент четвертого порядка $\mu_4 = \langle E(t_1) | E(t_2) imes$ $\times E^*$ (t₃) E^* (t₄)). При нормальном (гауссовом) распределении поля E (t) момент четвертого порядка выражается полностью через функции корреляции. Если интенсивность поля не зависит от времени, то 13

$$\mu_4 = \Phi (t_1 - t_2) \Phi (t_3 - t_4) + \Phi (t_1 - t_3) \Phi (t_2 - t_4) + \Phi (t_1 - t_4) \Phi (t_2 - t_3), \quad (20)$$

где $\Phi(t_a - t_b)$ определяется соотношением (10).

При интерпретации слагаемых ряда (6), дающих второе приближение, уже отмечалось, что интервалы времени $t_1 - t_3$, $t_2 - t_4$ (равно как и интервалы $t_1 - t_4$, $t_2 - t_3$, соответствующие замене t_3 на t_4 на рис. 1, e), играют роль времен переходов атома из начального в промежуточное и из промежуточного в конечное состояние, а промежуток между этими интервалами — время между отдельными переходами в двухфотонном процессе. Поскольку функция $\Phi(t_a - t_b)$ существенно отлична от нуля только в интервале времени когерентности поля излучения $\Delta t = (\Delta \omega)^{-1}$, продолжительность отдельных переходов, как и в случае однофотонных процессов, не может быть существенно больше $(\Delta \omega)^{-1}$ (это утверждение может быть обосновано более строго). Что же касается интервала времени между отдельными переходами, то он определяется требованием выполнения закона сохранения энергии системы «атом + поле излучения» и может быть много меньше $(\Delta \omega)^{-1}$.

Положим сначала, что возбуждающее поле—монохроматическое и имеет частоту $\omega \approx \omega_{nm}/2$, а $E_k \approx (E_n - E_m)/2$. Тогда из (10), (19) и (20) следует, что

$$\overline{W}_{mn}(t) = 512\pi^2 I^2(\omega) |d_{mh}|^2 |d_{hn}|^2 c^{-2} h^{-4} \frac{\sin^2(\omega_{nm} - 2\omega) t/2}{\left[(\omega_{hm} - \omega)^2 + \Gamma_h^2/4\right] (\omega_{nm} - 2\omega)^2} .$$
(21)

Величина $\overline{W}_{mn}(t)$ существенно отлична от нуля только при $\omega_{nm} = 2\omega$ и пропорциональна квадрату интенсивности поля I (ω) и произведению квадратов матричных элементов | d_{mk} | и | d_{kn} |. Такой переход $m \rightarrow n$ можно рассматривать как последовательность элементарных переходов $m \to k$ и $k \to n$ с поглощением в каждом из них одного фотона. Однако существенно, что акты поглощения фотонов нользя рассматривать как независимые акты. Действительно, если бы они были независимы, вероятность \overline{W}_{mn} (t) совпадала бы с произведением вероятностей отдельных переходов и второй резонансный множитель в знаменателе был бы не $(\omega_{nm} - 2\omega)^2$, а $[(\omega_{nk} - \omega)^2 + \Gamma_k^2/4]$ (см. выражение (17)). Присутствие двух множителей такого вида означало бы, что закон сохранения энергии выполняется в каждом элементарном акте поглощения и что переход $m \rightarrow n$ может быть вызван с приблизительно одинаковой вероятностью любыми двумя фотонами с частотой, лежащей в интервале шириной Γ_k вблизи $\omega_{nm}/2$. Наличие же множителя $(\omega_{nm} - 2\omega)^2$ отражает требование обязательного сохранения энергии (при $t \to \infty$) только для всего двухфотонного процесса.

Рассмотренный двухфотонный процесс требует существования промежуточного состояния, связанного с начальным и конечным отличными от нуля матричными элементами. Часто промежуточные состояния квантовой системы делят на реальные и виртуальные 14, причем последние отличаются тем, что для них (как это принято считать) не выполняется закон сохранения энергии. (В нашем случае виртуальным следовало бы считать состояние k, для которого $|E_k - E_m - h\omega| \gg \Gamma_k$.) С классической точки зрения отказ от закона сохранения энергии лишает виртуальные состояния физического смысла. Однако квантовые представления позволяют дать иную трактовку промежуточных состояний, не разделяя их на реальные и виртуальные по признаку выполнения закона сохранения энергии ^{15, 16}. Действительно, при рассмотрении однофотонных процессов отмечалось как следствие энергетического соотношения неопределенности, что при любом, сколь угодно больщом отклонении частоты ω от резонансной ω_{km} в интервале времени $\Delta t_k \approx 2\pi/|\omega_{km} - \omega|$ вероятность найти атом в состоянии k того же порядка, что и при $\omega - \omega_{hm}$. Поэтому при $| \omega - \omega_{hm} | \gg \Gamma_h$ интервал Δt_k можно рассматривать как время жизни атома в промежуточном состоянии k; при этом, хотя $\omega \neq \omega_{km}$, закон сохранения энергии в квантовом смысле не нарушен. Вместе с тем, поскольку для всего двухфотонного

процесса закон сохранения энергии должен быть выполнен (при $t \to \infty$), то второй фотон должен быть поглощен за время Δt_k .

Поэтому, чем меньше время нахождения атома в промежуточном состоянии, тем меньше должна быть вероятность двухфотонного перехода. Это и следует из выражения (21), которое показывает, что при $|\omega_{km} - \omega| \gg \Gamma_k$ величина $\overline{W}_{mn}(t) \sim \Delta t_k^2$. Квадратичный характер зависимости может быть легко понят, если учесть, что в рассматриваемом случае $\Delta t_k \ll (\Delta \omega)^{-1}$ (см. формулу (14) и рис. 2).

Заметим, что неравенство $|\omega_{km} - \omega| \gg \Gamma_k$, или $\Delta t_k \ll \Gamma_k^{-1}$, соответствует тому, что время жизни на k-м уровне определяется не релаксационными процессами, а требованием выполнения закона сохранения энергии в пределах соотношения неопределенности. При этом естественно, что величина $\overline{W}_{mn}(t)$ не зависит от Γ_k^{-1} . Напротив, если $|\omega_{km} - \omega| \ll \Gamma_k$, то $\Delta t_k \gg \Gamma_k^{-1}$ и время жизни на k-м уровне (а следовательно, и $\overline{W}_{mn}(t)$) определяется релаксационными процессами. Таким образом, в зависимости от знака написанного выше неравенства уровни, если это необходимо, могут быть разделены на реальные и виртуальные; при этом, однако, закон сохранения энергии выполняется для тех и других.

Положим теперь, что переход $m \to n$ возбуждается двумя гармониками с частотами ω_1 и ω_2 так, что $\omega_1 + \omega_2 \approx \omega_{nm}$ и $\omega_{km} - \omega_{1,2} \gg \Gamma_h$. В этом случае (19) дает

$$\overline{W}_{mn}(t) = \left(\frac{8\pi}{c}\right)^2 \frac{|d_{mk}|^2 |d_{kn}|^2}{\hbar^4} I(\omega_1) I(\omega_2) \times \left|\frac{1}{\omega_{km} - \omega_1} + \frac{1}{\omega_{km} - \omega_2}\right|^2 \frac{4\sin^2 \frac{\omega_{nm} - \omega_1 - \omega_2}{2} t}{(\omega_{nm} - \omega_1 - \omega_2)^2} . \quad (22)$$

Это выражение напоминает соотношение для вероятности двухфотонного перехода через два промежуточных состояния, отличающихся тем, что в одном из них поглощен фотон ω_1 , а во втором — ω_2 , т. е. двухфотон--ного перехода с разным порядком поглощения фотонов. Существенно, что вероятность такого перехода не равна сумме вероятностей переходов через два возможных промежуточных состояния. Формула (23) показывает, что для определения $\overline{W}_{mn}(t)$ следует сначала сложить амплитуды вероятностей переходов по возможным путям, а потом образовать квадрат модуля суммы этих амплитуд. Имеет место «интерференция вероятностей», в результате которой величина вероятности двухфотонного процесса может изменяться от нуля до квадрата суммы амплитуд вероятностей переходов по возможным путям. Так, при точно эквидистантном уровней $\omega_{km} - \omega_1 = \omega_2 - \omega_{km}$ полная вероятность расположении ${\widetilde W}_{mn}$ (t)=0, т. е. двухфотонные переходы m o n невозможны (этот результат справедлив только при $\Gamma_{k} = 0$).

«Интерференция вероятностей» является отражением неоднозначности пути перехода между двумя состояниями в двухфотонном переходе. В данном случае эта неоднозначность связана с тем, что принципиально невозможно указать, какой из фотонов (ω_1 или ω_2) поглотился первым, если известно только то, что система перешла из состояния *m* в *n*. Такая неоднозначность (а следовательно, и «интерференция вероятностей») исчезает, если промежуточный уровень является резонансным для одного из фотонов. Действительно, если | $\omega_{km} - \omega_1$ | $\rightarrow 0$, то вторым слагаемым в (22) с нерезонансным знаменателем $\omega_{km} - \omega_2$ можно пренебречь.

Рассмотрим, наконец, возбуждение атома с промежуточным уровнем $E_h = (E_n - E_m)/2$ излучением со спектральной шириной $\Delta \omega \gg \Gamma_h$

вблизи частоты $\omega = \omega_{nm}/2$. Тогда (19) дает

$$\overline{W}_{mn}(t) = (16\pi)^2 |d_{mk}|^2 |d_{kn}|^2 I^2(\omega_{km}) c^{-2} h^{-4} \Gamma_k^{-1} t.$$
(23)

Как и в случае однофотонного, вероятность двухфотонного перехода иропорциональна времени t, и поэтому можно ввести понятие вероятности перехода в единицу времени, не зависящей от времени. Формально выражение (23) можно представить с точностью до множителя 2π как произведение вероятностей переходов $m \rightarrow k$ и $k \rightarrow n$ (см. формулы (12) и (18)). Этот результат является следствием того, что при $\Delta \omega \gg \Gamma_k$ стационарный режим возбуждения устанавливается за время $(\Delta \omega)^{-1} \ll \Gamma_h^{-1}$. В этом режиме вероятность перехода $k \rightarrow n$ в единицу времени пропорциональна заселенности уровня k, а последняя пропорциональна величине Γ_h^{-1} . Заметим, однако, что в индивидуальном акте двухфотонного перехода поглощение отдельных фотонов нельзя рассматривать как независимое. Математически это соответствует тому, что (22) не может быть представлена в виде произведения вероятностей поглощения отдельных фотонов.

В качестве второго примера двухфотонного процесса рассмотрим резонансное рассеяние света на атоме, обладающем двумя невырожденными уровнями *m* и *n*. Для этого процесса имеется полная теория, использующая квантованное поле излучения. Для достаточно больших времен *t*, когда закончатся все переходные процессы, вероятность того, что будет поглощен фотон ω_{ρ} падающего излучения и испущен фотон ω_{σ} , а атом вновь займет начальное состояние (*m*) (см. ¹⁷, формула (37a)), равна

$$W_{\rho\sigma} = |V_{mn}^{(\rho)}|^2 |V_{nm}^{(\sigma)}|^2 \hbar^{-4} [\gamma_m^2 + (\omega_\rho - \omega_\sigma)^2]^{-1} [\gamma_n^2 + (\omega_{nm} - \omega_\sigma)^2]^{-1}, \quad (24)$$

где $V_{mn}^{(0)}$ и $V_{mn}^{(\sigma)}$ — матричные элементы поглощения фотона ω_{ρ} и испускания фотона ω_{σ} , а γ_m и γ_n — полуширины уровней *m* и *n*. Эта формула получена для невырожденного излучения, когда вынужденными переходами с верхнего на нижний уровень можно пренебречь. В этом случае $2\gamma_n$ представляет собой естественную ширину уровня *n*, определяемую спонтанными переходами, а ширина начального уровня $2\gamma_m$ определяемую такими в ременем нахождения атома в начальном состоянии в присутствии поля излучения ($\gamma_n \gg \gamma_m$).

Рассмотрим форму линий поглощения и испускания в двух предельных случаях «узкого» ($\Delta \omega \ll \gamma_n$) и «широкого» ($\Delta \omega \gg \gamma_n$) спектров возбуждения. В первом случае спектральная плотность I (ω) отлична от нуля в узком спектральном интервале вблизи частоты ω_0 (см. рис. 3, *a*). Полную вероятность поглощения найдем, интегрируя (24) по всем значениям частоты ω_{σ} , что дает

$$W_{0} = \text{const} \cdot I(\omega_{0}) \gamma_{n} [\gamma_{n}^{2} + (\omega_{nm} - \omega_{0})^{2}]^{-1}.$$
(25)

Отсюда следует, что форма контура линии поглощения является лоренцевой с полушириной γ_n .

Форму линии испускания получим, интегрируя (24) по всем значениям ω_{ρ} . Так как $\gamma_m \ll \gamma_n$, для всех ω_{σ} , отличных от ω_{ρ} на величину, большую γ_m , значение $W_{\rho\sigma}$ практически равно нулю и при условии $\Delta \omega \gg \gamma_m$

$$W_{\sigma} = \operatorname{const} \cdot I(\omega_{\sigma}) \left[\gamma_n^2 + (\omega_{nm} - \omega_{\sigma})^2 \right].$$
(26)

Отсюда следует, что ширина линии испускания совпадает с шириной линии возбуждающего света и оказывается много уже естественной ширины линии спонтанного излучения $2\gamma_n$. Поскольку, далее, знаменатель в (26) остается практически постоянным в пределах линии $I(\omega_n)$, интегральная интенсивность рассеянного света уменьшается с увеличением $|\omega_{nm} - \omega_0|$ так же, как интенсивность спонтанного излучения. Это означает, что резонансное рассеяние излучения с «узким» спектром пельзя рассматривать как два последовательных независимых процесса, так как в противном случае атом не «помнил» бы, какой фотон был поглощен, и спектр рассеянного света совпадал бы со спектром спонтанного излучения. Этот результат легко понять, пользуясь классическим представлением атома как гармонического осциллятора с затуханием γ_n . Такой осциллятор возбуждается гармониками с частотами, лежащими в интервале $2\gamma_n$, и его стационарные колебания соответствуют только частоте вынуждающей силы.

В случае рассеяния света с «широким» спектром форма линии поглощения дается выражением

$$W_{\rho} = \operatorname{const} \cdot I(\omega_{\rho}) \gamma_{n} \gamma_{m}^{-1} [(\omega_{nm} - \omega_{\rho})^{2} + \gamma_{n}^{2}]^{-1}, \qquad (27)$$

а форма линии испускания —

$$W_{\sigma} = \operatorname{const} \cdot \gamma_n \left[(\omega_{nm} - \omega_{\sigma})^2 + \gamma_n^2 \right]^{-1}, \tag{28}$$

и обе они совпадают с формой линии спонганного испускания. Следовательно, в этом случае резонансное рассеяние в целом может рассматриваться как состоящее из двух независимых процессов — поглощения фотона ω_{σ} и последующего испускания фотона ω_{σ} *).

Как и в случае резонансного рассеяния излучения с «узким» спектром, полученный результат можно понять, пользуясь классическими представлениями. Действительно, как было показано выше, время Δt ($\Delta \omega$)⁻¹ является эффективным временем поглощения. При $\Delta \omega \gg \gamma_n$ это время много меньше времени жизни атома в возбужденном состоянии *n*. Поэтому атом практически мгновенно возбуждается, а затем излучает как свободно колеблющийся осциллятор с постоянной времени высвечивания γ_n^{-1} .

характеристики многофотонных 4. Общие процессов. Рассмотрев на двух примерах особенности двухфотонных процессов, приведем без вывода формулу для вероятности перехода в единицу времени с одновременным участием р-фотонов. Она является результатом решения уравнений вида (6) для амплитуд вероятностей $a_n(t)$ в предположении, что при t = 0 система находится в одном из невозмущенных стационарных состояний т 14. Под системой здесь понимается совокупность «атом - поле излучения», и энергия системы складывается из энергии поля излучения, энергии атома и энергии их взаимодействия V, рассматриваемой как малое возмущение. Для вычисления вероятности р-фотонного перехода сначала находят методом теории возмущений амилитуду конечного дискретного состояния a_n (t) в p-порядке. Записанное в общем виде это выражение сложно и трудно обозримо. Оно может быть упрощено, если иметь в виду, что в большинстве практически интересных случаев многофотонных переходов конечным является не одно дискретное состояние, а группа близко расположенных состояний. При этом физический интерес представляет вероятность обнаружить систему в любом из состояний этой группы. Вероятность этого при р-фотонном переходе возрастает линейно с течением времени, и, следовательно, можно говорить о вероятности перехода в единицу времени, которая оказывается равной 14

$$W_{mn}^{(p)} = 2\pi\hbar^{-1} |K_{mn}^{(p)}|^2 \varrho_n, \qquad (29)$$

^{*)} Элементарные же акты поглощения и испускания отдельных фотонов являются зависимыми (см. формулу (24)).

где ϱ_n — плотность конечных состояний вблизи энергии $W_n \approx W_m$ невозмущенной системы, а $K_{mn}^{(p)}$ — составной матричный элемент порядка p:

$$K_{mn}^{(n)} = \sum_{k', k'', \dots, k^{(p-1)}} \frac{V_{mk'} V_{k'k''} \dots V_{k^{(p-1)}n}}{(W_m - W_{k'}) (W_m - W_{k''}) \dots (W_m - W_{k^{(p-1)}n})}$$
(30)

Здесь W_n — энергия невозмущенной системы в состоянии n, а V_{ab} матричный элемент между состояниями a и b оператора взаимодействия V. Формула (29) отличается от соответствующей формулы для вероятности однофотонного перехода только заменой матричного элемента прямого перехода V_{mn} на составной матричный элемент $K^{(p)}_{mn}$ порядка p. Его числитель содержит произведение p матричных элементов вида V_{ab} : первый матричный элемент исходит из начального состояния m, а последний приходит к конечному состоянию n. Знаменатель $K_{mn}^{(p)}$ содержит произведение (р — 1) разностей энергий между начальным и промежуточными состояниями. Структура соотношений (29) и (30) дает основание рассматривать р-фотонный переход как происходящий в р этапов через (р – 1) реальное промежуточное состояние невозмущенной системы: сначала поглошается (или испускается) один фотон, и състема оказывается в состоянии k', затем поглощается (или испускается) второй фотон, и система оказывается в состоянии к", и т. л. Наконец. в результате элементарных однофотонных актов система оказывается в конечном состоянии *n*. Величина $[(W_m - W_{k'}) (W_m - W_{k'}) \dots (W_m - W_{k(p-1)})]^{-1}$ (по аналогии с рассмотренным выше частным примером) пропорциональна произведению (p - 1) эффективных времен нахождения системы в (p - 1) промежуточных состояниях. Случан обращения разности энергий в нуль требуют учета конечного времени жизни промежуточных состояний (два таких случая --- ступенчатый двухфотонный переход и резонансная флуоресцепция — были рассмотрены выше). Таким образом, вычисление вероятности многофотонного перехода сводится к вычислению матричных элементов однофотонных переходов через променуточные состояния. Вообще говоря, необходимо знать матричные элементы переходов через все промежуточные состояния, что значилельно усложняет задачу по сравнении) с вычислением вероятности однофотонного перехода. Однако часто бывает достаточно учесть лишь несколько иромежуточных состояний, вносящих максимальный вклад в многофотонный процесс.

Соотношение (29) позволяет сделать ряд важных заключений о характерных особенностях многофотонных переходов без определения точных значений матричных элементов. К их числу относятся следующие:

1) Вероятность *p*-фотонного перехода существенно отлична от нуля только при выполнении закона сохранения энергии для всего процесса в целом, но, в отличие от однофотонного перехода, испускание фотонов может происходить в многофотонном процессе и при результирующем переходе атома из более низкого в более высокое энергетическое состояние.

2) В случае перехода с поглощением *p*-фотонов одинаковой частоты величина $W_{mn}^{(p)}$ пропорциональна числу фотонов этой частоты в степени *p*, т. е. интенсивности излучения в степени *p*.

3) Максимальный вклад в вероятность многофотонного перехода вносят резонансные промежуточные состояния, для которых W_m — — W_k(h) → 0. Так, в случае двухфотонного перехода в (30) достаточно оставить только один резонансный член.

4) Правила отбора для многофотонных переходов отличны от правил отбора для однофотонных переходов. В системах с центром симметрии дипольные электрические переходы с участием четного числа фотонов разрешены только между состояниями с одинаковой четностью, а с участием нечетного числа фотонов — между состояниями с разной четностью.

5) Если имеется не одно, а несколько промежуточных состояний типа $k', k'', \ldots, k^{(p-1)}$, то складываются аддитивно не вероятности, а амплитуды вероятностей различных возможных путей *p*-фотонного перехода. Эта особенность многофотонных переходов связана как с принципиальной неразличимостью порядков поглощения и испускания фотонов, так и с принципиальной возможностью перехода при данном порядке поглощения и испускания фотонов через различные промежуточные состояния системы.

§ 3. Общий обзор экспериментов по многофотонным процессам

Объем накопленного к настоящему времени экспериментального материала по многофотонным процессам столь велик, что представляется целесообразным дать липь краткий общий обзор, а затем более подробно рассмотреть вопросы, представляющие наибольший интерес с теоретической и экспериментальной точки эрения. Хотя такие многофотонные явления, как резонансная флуоресценция, рэлеевское и комбинационное рассеяние, были известны давно и детально рассматривались теоретически, но специальный интерес к многофотонным процессам в целом возник и развился в течение последних 10 лет в связи с наблюдением явлений, связанных с иоглощением нескольких фотонов возбуждающего излучения в одном элементарном акте сначала в радно-, а потом и в оптическом диапазонах.

В большинстве первых работ по изучению таких вынужденных многофотонных переходов основное внимание уделялось тому, насколько точно экспериментальные результаты соответствуют теоретическим предсказаниям. Разреженные системы с дискретным энергетическим спектром являются в этом смысле наиболее интересными. Возможности исследования многофотонных явлений в дискретных атомных системах оптического дианазона в настоящее время существенно ограничены отсутствием перестраиваемых по частоте генераторов стимулированного излучения оптического диалазона. Вследствие относительной простоты создания достаточно интенсивных источников излучения в радиодиапазоне, относительно большого набора систем, удобных для наблюдения многофотонных переходов, а также возможности изменения в достаточно широких пределах положения самих энергетических уровней (эффекты Зеемана и Штарка) основные результаты по количественному экспериментальному и теоретическому исследованию многофотонных явлений получены в радиодиапазоне (см., например, ¹⁸⁻²⁹). Систематическому изучению многофотонных переходов с целью проверки соответствия между теоретическими и экспериментальными результатами посвящены работы 21,26. Особенностью экспериментального изучения многофотонных переходов в радиодиапазоне при использовании разреженных систем является необходимость вызывать неравновесное распределение населенностей подуров ней исследуемого перехода, поскольку в радиодиапазоне $|E_n - E_m| \ll kT$ так что в состоянии термодинамического равновесия населенност начального *m* и конечного *n* уровней практически одинаковы. В ²¹ иссле довались многофотонные переходы между подуровнями основного состоя ния паров калия, необходимая разность населенностей достигалась мет(дом молекулярных пучков. В 26 при исследовании многофотонных перходов между подуровнями основного состояния паров натрия необход мая разность населенностей создавалась методом оптической орпентации ² Основные результаты исследования могут быть кратко сформулир

ваны следующим образом: во всех случаях, когда удается провести достаточно точное сравнение экспериментальных результатов с теоретическими, теоретические предсказания полностью подтверждаются экспериментом (см. гл. II, § 1).

Исследование многофотонных переходов в оптическом диапазоне с использованием излучения лазеров представляет большой интерес в двух отношениях. Таким путем можно, во-первых, исследовать переходы между состояниями с одинаковой четностью, т. е. переходы, запрещенные при однофотонных процессах (см. ³⁰⁻⁴², гл. I). Во-вторых, если достаточно хорошо известны структура уровней и матричные элементы переходов в исследуемой системе, то исследование многофотонных процессов может дать дополнительную информацию о статистических свойствах лазерного излучения ⁴³, поскольку процессы второго и более высоких порядков определяются моментами четвертого и более высоких порядков соответственно поля излучения. В отличие от обычного излучения некогерентных источников, нет никаких теоретических оснований считать, что излучение лазера подчиняется гауссову (нормальному) закону распределения ⁴⁴.

В системах со сплошным спектром, таких, как металлы и полупроводники, где теоретическое рассмотрение многофотонных переходов весьма сложно и в настоящее время, по-видимому, не может быть выполнено с требуемой для сопоставления с экспериментальными результатами точностью 45,46, представляет интерес наблюдение таких явлений, как двухфотонный внутренний и внешний фотоэффекты. Внутренний двухфотонный фотоэффект в полупроводнике, состоящий в возбуждении электронов из валентной зоны в зону проводимости, наблюдался ⁴⁷ в CdS при использовании рубинового лазера. Энергия фотонов рубинового (1,8 эв) недостаточна для возбуждения электронов в зону пролазера водимости (энергетический промежуток между зонами равен 2,4 эс), так что для обычных источников излучения с длиной волны рубинового лазера этот полупроводник является прозрачным. Двухфотонное возбуждение электронов в зону проводимости детектировалось по наблюдению рекомбинационной эмиссии из экситонных и примесных уровней, возникающей в результате двухфотонного возбуждения. Интенсивность рекомбинационной эмиссии оказалась зависящей квадратично от интенсивности возбуждения и по порядку величины совпадающей с предсказываемой теоретически величиной. В 45,48 обсуждаются возможности использования двухфотонных процессов в полупроводниках для детектирования слабого инфракрасного излучения.

Теоретические оценки внешнего поверхностного и объемного двухфотонного фотоэффекта в металлах и полупроводниках ⁴⁹⁻⁵² показывают принципиальную возможность наблюдения такого эффекта при имеющихся интенсивностях импульсных твердотельных лазеров. Изучение этих явлений существенно для исследования смещения красной границы фотоэффекта при больших плотностях излучения, однако его наблюдение чрезвычайно осложнено явлением термоэмиссии ⁵³ и, насколько нам известно, еще не выполнено.

Интересная как с теоретической, так и экспериментальной точки зрения возможность двухфотонной ионизации атомов лазерным излучением осложнена тем, что минимальная энергия ионизации из основного состояния 3,89 эв для цезия превышает энергию двух фотонов имеющихся мощных лазеров. Такой эффект может наблюдаться в отрицательных ионах J⁻, Br⁻, F⁻, обладающих достаточно низким для двухфотонного возбуждения с помощью рубинового лазера потенциалом ионизации ⁵⁴. Развитие техники нелинейного эффективного преобразования частоты лазеров (генерация второй гармоники, стимулированное комбинационное рассеяние, см. гл. III, § 3) открывает новые широкие возможности исследования двухфотонной фотоионизации атомов.

Исследование процессов многофотонного поглощения как в радио-, так и в оптическом лиапазонах показало (см. гл. 11), что эти пропессы могут быть достаточно удовлетворительно описаны в терминах чисел фотонов и заселенностей состояний квантовой системы. Физическая простота и наглядность модели многофотонного взаимодействия оказываются очень удобными для описания нелинейного характера взаимодействия излучения с веществом. Однако исследование многофотонных процессов, связанных с рассеянием излучения квантовыми системами (таких, как генерация гармоник, параметрическое усиление и генерация, комбинационное рассеяние), показало, что для этих процессов оказываются существенными фазовые соотношения между гармониками возбуждающего и рассеянного излучения. Наблюдаемые в этом случае явления оказывается невозможно описать только в терминах чисел фотонов и заселенностей состояний (см. гл. III, § 1). Эти явления могут быть разделены на два основных типа: интерференционные явления, имеющие место в элементарном многофотонном акте рассеяния на каждом изолированном центре рассеивающей системы, и интерференционные явления, связанные со спецификой рассеяния на всем ансамбле рассеивающих центров. Явления первого типа наблюдались при исследовании резонансной флуоресценции 55-62 и проявлялись в резком изменении интенсивности рассеянного света при так называемом эффекте «пересечения уровней» и модуляции интенсивности света флуоресценции (см. гл. 111, § 2). Явления второго типа наблюдались как в радиодиапазоне, так и оптическом (гл. III, § 3).

В радиодиапазоне эти эффекты наблюдались в трехуровневых газовых мазерах микроволнового диапазона ⁶³⁻⁶⁶ и приводили к искажению формы линии спектра генерируемого излучения, а также при генерации гармоник ⁶⁷⁻⁷⁶. Эффективность генерации гармоник при определенных условиях оказывалась пропорциональной квадрату числа молекул активного вещества, что проявлялось в резком увеличении эффективности генерации по сравнению с той, которая была бы при независимых элементарных актах генерации на каждой из молекул вещества. Наиболее важное применение многофотонных процессов в радиодиапазоне заключается в получении гармоник в диапазоне, в котором отсутствуют другие источники когерентных сигналов (умножение частоты). Вероятно, в недалеком будущем на основе этих эффектов будут созданы новые типы перестраиваемых по частоте усплителей, смесителей, ограничителей и модуляторов миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов.

В оптическом диапазоне интерференционные явления второго типа наблюдались при генерации второй гармоники (ГВГ) рубинового лазера. Впервые ГВГ была успешно осуществлена в кварце⁷⁷; при средней мощности рубинового лазера 10 квт мощность второй гармоники составляла 1 мвт. Дальнейшее интенсивное развитие работ по исследованию механизма генерации оптических гармоник в кристаллах и сред, в которых такая генерация может быть эффективно осуществлена ⁷⁸⁻⁹⁸ (см. гл. III, § 3), выявило важность фазовых соотношений между основной и генерируемой гармониками при их распространении в кристалле с оптической дисперсией. Было обнаружено, что эффективность генерации гармоник зависит не только от интенсивности возбуждающего излучения, нс и от его направления распространения в кристалле. Оказалось, что в некоторых кристаллах существуют такие направления, для которых эффективность ГВГ увеличивается пропорционально квадрату длины кристалла тогда как для других направлений она имеет осциллирующий характер. В этих кристаллах удалось повысить эффективность ГВГ рубинового лазера до 20%⁹⁹, что дает возможность достичь в ближайшее время мегаваттных мощностей второй гармоники рубинового и неодимового лазеров. В настоящее время нелинейные процессы в кристаллах являются одним из основных методов эффективного преобразования энергии лазерного излучения в коротковолновую часть оптической области спектра ¹⁰⁰⁻¹⁰³. Развитие техники модуляции добротности лазеров позволило генерировать в кристаллах не только вторую, но и третью гармонику ¹⁰⁴⁻¹⁰⁵. Максимальная эффективность преобразования энергии в третью гармонику в кальците составляет 0,01%.

Процессы смешения оптических частот в кристаллах открывают дополнительные возможности преобразования частоты лазеров в оптическом дианазоне. Оптическое смешение излучения двух рубиновых лазеров с несколько различными частотами впервые наблюдалось в ⁷⁷. Генерация суммарной частоты рубинового и неодимового лазеров наблюдалась в ¹⁰⁶. В ¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ предложены различные схемы использования многофотонных процессов в кристаллах для постройки перестраиваемых по частоте генераторов когерентного излучения в оптическом диапазоне. Хотя теоретические оценки показывают принципиальную возможность осуществления таких схем при существующих интенсивностях лазеров, однако в настоящее время такие схемы еще не реализованы.

Генерация разностной оптической частоты впервые наблюдалась при смешении луча рубинового лазера с некогерентным лучом ртутной лампы ($\lambda = 3115$ A). Эффективность генерации разностной частоты, как и следовало ожидать, была ничтожной; при мощности ртутной лампы в линии 3115 Å около $2 \cdot 10^{-4}$ вт мощпость излучения разностной частоты составляла 10^{-10} вт. В $^{110-113}$ обсуждаются возможности использования многофотонных явлений в кристаллах для создания источников когерентного излучения в далеком инфракрасном и микроволновом диапазонах.

Изучение нелинейных процессов преобразования частоты в кристаллах представляет значительный интерес для исследования свойств самих кристаллов: дисперсии, свойств симметрии, количественного определения коэффициентов нелинейной оптической поляризуемости, положения и интенсивностей полос поглощения. Оригинальный эффект индуцирования постоянного напряжения светом лазера, соответствующий предельному случаю генерации нулевой разностной частоты. наблюдался в ¹¹⁴. Этот эффект интересен тем, что его величина может быть количественно предсказана из известных оптических свойств кристалла; его наблюдение позволяет повысить точность измерения коэффициентов нелинейной поляризуемости кристаллов.

Высокие плотности излучения, достигаемые при использовании лазеров, сделали возможным экспериментальную проверку законов пелинейиого отражения света на границе диэлектрика ¹¹⁵⁻¹¹⁷. Исследование законов нелинейного отражения и преломления важно для понимания работы оптических систем при очень высоких плотностях излучения.

Успешное осуществление генерации второй гармоники с использованпем газовых ^{96, 118, 119} и полупроводниковых ^{120,121} лазеров непрерывного действия открывает новые возможности для количественного исследования многофотонных явлений в кристаллах. Такие исследования в случае использования импульсных твердотельных лазеров затрудияются наличием хаотической многомодной структуры их излучения. В ⁴³ обсуждаются возможности исследования статистики лазерного излуиения по наблюдению многофотонных явлений в кристаллах. Значительные успехи в исследовании двухфотонного процесса комбинационного рассеяния (КР) достигнуты при использовании рубинового лазера как источника света для возбуждения КР. Высокая интенсивность, узкая ширина спектральной линии и направленность лазерного излучения делают лазеры, наряду с ртутной лампой, одним из основных источников излучения для возбуждения спектров КР. Полученные к настоящему времени результаты показывают, что лазеры как источники излучения для возбуждения спектров КР имеют определенные преимущества перед ртутной лампой при возбуждении спектров кристаллических образцов малого размера и газов, а также в некоторых других специальных приложениях ¹²²⁻¹²⁵. Важным результатом использования рубинового лазера для исследования спектров КР явилось определение абсолютных значений сечения КР некоторых линий жидкого бензола, нитробензола и толуола ¹²⁶.

Исследование КР с помощью лазеров привело к открытию эффекта, стимулированного КР 127-135 (см. гл. IV, § 3). Высокая интенсивность рассеянного излучения при стимулированном КР открывает новые возможности исследования спектров КР (например, исследование спектров длинноволновых колебаний кристаллов ¹³⁸). Уже достигнутые эффективности преобразования мощности при стимулированном КР порядка 10-30% выдвигают это явление как один из основных методов преобразования спектра лазерного излучения. Исследования стимулированного КР показали, что при термодинамическом равновесии возможно эффективное преобразование мошности лазерного излучения не только в длинноволновую область спектра (стоксово КР), но и в коротковолновую (антистоксово КР). Эта последняя возможность существенным образом связана с наличием интерференционных явлений в КР (см. гл. III, §3), когда уже нельзя рассматривать КР как некогерентный двухфотонный процесс, в котором фазы возбуждаемых молекулярных колебаний pacпределены случайным образом 136-145.

II. МНОГОФОТОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, НЕ ТРЕБУЮЩИЕ УЧЕТА ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ

§ 1. Многофотонные переходы между зеемановскими подуровнями атома натрия ²⁶

1. Метод наблюдения многофотонных переходов. Полный момент атома натрия F в основном состоянии, слагающийся из спина ядра (I=3/2) и спина электронной оболочки (J=1/2), принимает два значения F=1, 2, образуя в слабом магнитном поле зеемановскую структуру уровней (рис. 5, a). В очень слабых магнитных полях расщепление уровней линейно зависит от напряженности поля и все уровни с F=1 и F=2 эквидистантны. Однако, начиная с полей порядка 1 cc, отклонение от эквидистантности становится бо́льшим релаксационной ширины уровней.

Многофотонные переходы наблюдались только между подуровнями с одним и тем же значением F. Причина этого заключается в том, что, как это следует из теоретического рассмотрения, вероятность переходов $\Delta F \neq ($ очень мала по сравнению с вероятностью переходов $\Delta F = 0$. В самом деле, для перехода $\Delta F = 0$ составной матричный элемент $K_{mn}^{(p)}$ содержит сла гаемое порядка $(V_{ab})^p / \Delta \omega_1^{(p-1)}$, где $\Delta \omega_1$ порядка отклонения распо ложения уровней от эквидистантного. Если же $\Delta F \neq 0$, то $K_{mn}^{(p)}$ порядк $(V_{ab})^p / \Delta \omega_2^{(p-1)}$, где $\Delta \omega_2$ порядка величины сверхтонкого расщепления i.

Поскольку $\Delta \omega_1 \ll \Delta \omega_2$, величина $K_{mn}^{(p)}$ для переходов $\Delta F \neq 0$ ничтожно мала по сравнению с $K_{mn}^{(p)}$ для переходов $\Delta F = 0$. Это соответствует тому, что времена нахождения атома в промежуточном состоянии *p*-фотонного перехода $\Delta F = 0$ много больше, чем перехода $\Delta F \neq 0$. По этой причине многофотонные резонансы $\Delta F \neq 0$ никогда не удавалось наблюдать.



Рис. 5. а) Схема зеемановского расщепления уровней основного состояния атома Na в слабом магнитном поле. Резонансные значения магнитного поля, ожидаемые для частоты 108,5 *Мгц.* б) Изменение спектра сигнала S в зависимости от напряженности РЧ поля. Нижняя кривая соответствует большим амплитудам РЧ поля.

Заметим, что отмеченная особенность переходов с $\Delta F = 0$ и $\Delta F \neq 0$ характерна только для многофотонных процессов; для однофотонных переходов матричные элементы $K_{mn}^{(1)}$ не зависят от частоты и имеют порядок V_{ab} в случае как переходов $\Delta F = 0$, так и $\Delta F \neq 0$.

В условиях термодинамического равновесия относительная разность заселенностей подуровней с одинаковым значением F настолько мала, что при используемых концентрациях атомов (порядка $10^{10}-10^{11}$ см⁻³) поглощение фотонов радиочастотного (РЧ) поля, связанное с переходами между этими подуровнями, практически не может быть обнаружено. Для создания существенной разности заселенностей использовался

известный метод оптической ориентации, основанный на различии вероятностей возбуждения и высвечивания атомов с различных подуровней 29. Таким путем удается создать относительную разность заселенностей зеемановских подуровней порядка десятка процентов. Для прямого наблюдения поглощения радиочастотных фотонов при указанных концентрациях атомов этого еще недостаточно, но их поглощение может быть обнаружено косвенно — по изменению оптических свойств среды для излучения, ориентирующего атомы. Дело в том, что поглощение фотонов радпочастотного поля, ведущее к изменению заселенностей подуровней, сопровождается изменением поглощения и интенсивности рассеяния чувствительности ориентирующего излучения. Вследствие большой приемников оптического диапазона этот метод позволяет обнаруживать крайне малые изменения поглощения радиочастотных фотонов (в пределе



Рис. 6 Ориентация постоянного магнитного поля H₀ относительно направления K ориентирующего светового луча и направления детектирования рассеянного света в экспериментах с оптической накачкой Na

один переход в радиочастотном диапазоне вызывает изменение светового потока на один фотон).

Ориентация полей в рассматриваемых опытах с оптической накачкой указана на рис. 6. Сферическая ячейка заполнялась насыщенными парами натрия (давление 10-6 мм) и буферным газом (аргоном) для уменьшения эффекта дезориентации атомов Na при столкновениях со стенками сосуда (введение буферного газа позволило увеличить постоянную времени релаксационных процессов до 0,1 сек). облучалась Ячейка резонансным циркулярно поляризованным светом натриевой лампы, распространяющимся в направлении наложенного постоянного магнитного поля H_0 .

Под прямым углом к этому направлению наблюдались линейно поляризованная (I_n) и циркулярно поляризованная (I_o) составляющие резонансной флуоресценции. Мерой числа переходов между зеемановскими подуровнями служила величина

$$S = \frac{I'_{\pi}}{I_{\pi}} - \frac{I'_{\sigma}}{I_{\sigma}} , \qquad (31)$$

где I_{π} и I_{σ} — интенсивности π - и σ -компонент при отсутствии, а I'_{π} и I'_{σ} — при наличии РЧ поля, создаваемого специальными катушками, в которые помещена ячейка.

Для обнаружения зеемановских переходов можно либо фиксировать напряженность поля H_0 и варьировать частоту ω РЧ поля, либо фиксировать ω и изменять величину H_0 . Практически более удобен второй способ, с помощью которого многофотонные переходы были обнаружены уже в первых опытах, проводившихся при постоянной частоте 108,5 *Мгц*.

Согласно формуле Брейта — Раби для зеемановского расщепления ожидались четыре резонанса, отвечающие полям 132, 150, 171 и 192 гс (два резонанса из шести возможных в пределах подуровней F — 1 совпадают с двумя резонансами в пределах F = 2, если пренебречь очень малым различием зеемановского расщепления этих подуровней за счет спина ядра). Эти резонапсы действительно наблюдались в слабых радиочастотных полях. С увеличением амплитуды РЧ поля появлялись узкие дополнительные резонансные линии (см. рис. 5, δ). Оказалось, что частоты этих дополнительных резонансов являются средним арифметическим частот двух соседних резонансов, наблюдаемых в слабых РЧ полях. Поскольку каждый РЧ фотон вызывает переходы с изменением $\Delta m_F = \pm 1$ (РЧ поле в этих экспериментах было ориентировано перпендикулярно постоянному), эти дополнительные резонаторы удовлетворяют правилам отбора для двухфотонных переходов. Кроме того, наблюдались резонансы, отвечающие переходам с участием трех и большего числа фотонов. В дальнейшем проводились детальные теоретические и экспериментальные исследования, касающиеся обнаружения многофотонных резонансов и зависимости их интенсивности, ширины линии и положения резонансной частоты от амплитуды радиочастотного поля. (Влияние интенсивности радиочастотного поля на ширину и положение резонансной линии проявляется только при больших амплитудах и не могло быть получено из элементарной теории возмущения, изложенной в гл. 1, § 2.)

При оптическом методе детектирования многофотонных переходов проверка формулы (29) для вероятности *p*-фотонного перехода требует установления связи между величинами *S* (выражение (31)) и *W*(*t*). Такая связь относительно проста, только если действия оптического и радиочастотного поля не коррелированы и могут рассматриваться как независимые. Это условие выполняется при ориентации атомов натрия светом с приблизительно одинаковой интенсивностью D_1 - и D_2 -линий. При этом все подуровни основного состояния распадаются по одному закону ехр ($-\Gamma_1 t$). Здесь Γ_1 — релаксационная ширина подуровней основного состояния, причем $\Gamma_1 = 1/\tau + 1/T$, где τ — среднее время между двумя столкновениями атома со стенками ячейки (основной релаксационный механизм), а T — среднее время между двумя актами поглощения оптических фотонов каждым атомом.

Значительная трудность сопоставления экспериментальных результатов с теоретическими связана с тем, что величина *S* существенно зависит от степени дезориентации атомов в возбужденном состоянии. Механизм же дезориентации недостаточно хорошо известен, и изменение распределения атомов по подуровням основного состояния вследствие дезориентации не поддается прямому экспериментальному или теоретическому определению.

В дальнейшем будет удобно отдельно рассмотреть два случая поляризации радиочастотного поля: поле, вращающееся в плоскости, перпендикулярной к H_0 , и линейно осциллирующее поле произвольной ориентации.

2. Многофотонные процессы во вращающемся поле. Теоретическое рассмотрение многофотонных процессов во вращающемся поле, перпендикулярном к однородному постоянному H_0^{26} , приводит к следующему выражению для величины сигнала S, соответствующего p-фотонному переходу $m \rightarrow n$:

$$S_{mn}^{(p)} = \frac{2 |K_{mn}^{(p)}|^2}{(\omega_{nm} - p\omega)^2 + \Gamma_1^2 + 4 (1 + \Delta_{mn}/2) |K_{mn}^{(p)}|^2} ; \qquad (32)$$

здесь $K_{mn}^{(p)}$ — составной матричный элемент *p*-фотонного перехода $m \rightarrow n$; ω_{nm} — частота перехода $m \rightarrow n$ (в дальнейшем считаем $\hbar = 1$), которая, вообще говоря, зависит от интенсивности РЧ поля; ω — частота РЧ поля и Δ_{mn} — безразмерный параметр, зависящий от степени дезориентации в возбужденном состоянии и, вообще говоря, различный для разных переходов $m \rightarrow n$.

Вид составного матричного элемента $K_{mn}^{(p)}$ зависит, согласно (30), от вида оператора взаимодействия \hat{V} . Для переходов между зеемановскими подуровнями основного состояния, имеющими одинаковую четность, \hat{V} является оператором магнитного дипольного взаимодействия. В случае магнитного поля, вращающегося с частотой ω ,

$$H_{1}(t) = \mathbf{H}_{1}(\mathbf{i}\cos\omega t + \mathbf{j}\sin\omega t); \tag{33}$$

оператор $\hat{V} = -\mu \mathbf{H}_{1}$, где μ — оператор дипольного магнитного момента атома, причем матричные элементы $V_{ab} \neq 0$, только если $m_{F,a} - m_{F,b} = \pm 1$ *). При этом, если переход с возрастанием *m* на единицу соответствует поглощению одного фотона, то переход с убыванием *m* на единицу — испусканию такого же фотона. Вращающееся магнитное поле эквивалентно наличию фотонов только одной поляризации (например, σ^{+}).



Рис. 7. Пример резонансного сиектра, наблюдаемого во вращающемся РЧ поле.

В таком поле переходы с участием p-фотонов могут происходить только между уровнями m и $m \pm p$, т. е. порядок многофотонного перехода однозначно определяется изменением величины m.

Хотя для теоретического рассмотрения удобно выделить случай вращающегося поля, в экспериментах всегда использовалось линейное осциллирующее поле. Такое поле может быть представлено когерентной суперпозицией право- и левовращающихся полей с амплитудами $H_1/2$. Поэтому для исследования резонансов, скажем, в правовращающемся поле необходимо создать условия, при которых влиянием левовращающегося поля можно было бы пренебречь. Это влияние уменьшается с возрастанием частоты ω и снижением амплитуды поля H_1 . В связи с этим для наблюдения многофотонных переходов во вращающемся поле использовались слабые линейно осциллирующие поля относительно высокой частоты (4,95; 8,07 и 14 *Мгц*).

На рис. 7 приведены два типичных спектра, полученных при разных амплитудах H_1 . Резонансы на кривой $S_{mn}^{(p)}$ (H_0) наблюдаются при частотах, удовлетворяющих условию $\omega_{nm} - p\omega = 0$. В слабых полях, соответствующих указанным выше частотам, отклонение от эквидистантного расположения уровней составляло ~ 10 кгц. Это обеспечивает достаточно четкое разделение отдельных резонансов. Вместе с тем все резонансные

^{*)} В дальнейшем индекс F при m_F будем опускать.

частоты лежат вблизи частоты однофотонных переходов $\sim \omega_0$ между двумя соседними подуровнями.

Зависимость интенсивности и ширины резонансных линий от H_1 определяется составными матричными элементами $K_{mn}^{(p)}$ в формуле (32). Амплитуды резонансов находятся из (32) при $\omega_{nm} = p\omega$:

$$S_{mn}^{(a)} = \frac{2 |K_{mn}^{(p)}|^2}{\Gamma_1^2 - 4 |K_{mn}^{(p)}|^2 (1 + \Delta_{mn}/2)} .$$
(34)

Если H_1 достаточно мало, так, что $4 |K_{mn}^{(p)}|^2 (1 + \Delta_{mn}/2) \ll \Gamma_1^2$. то амплитуда резонанса порядка *р* пропорциональна, согласно (30), $|K_{mn}^{(p)}|^2 \sim (H_1)^{2p}$. Наоборот, в доста-

точно сильных полях H_1 , когда 4| $K_{mn}^{(p)}$ |² $(1 + \Delta_{mn}/2) \gg \Gamma_1^2$, амплитуда резонанса не зависит от амплитуды РЧ поля (эффект насыщения). В общем случае

$$S_{mn}^{(a)} = \frac{C_1 (H_1)^{2p}}{C_2 + (H_1)^{2p}} , \qquad (35)$$

где C_1 и C_2 — константы. Таким образом, теория предсказывает, что зависимости $(H_1)^{2p}/S_{mn}^{(a)}$ от $(H_1)^{2p}$ во всех случаях должны быть линейными $((H_1)^{2p}/S_{mn}^{(a)} = a + b \ (H_1)^{2p})$. Как видно из рис. 8, экспериментальные точки для однофотонного, двухфотонного и трехфотонного переходов действительно хорошо ложатся на прямые.

Ширина резонансной линии *p*-фотонного перехода определяется из (32) как

$$\Delta \omega_{mn}^{(p)} = \frac{2}{p} \sqrt{\Gamma_1^2 + 4 |K_{mn}^{(p)}|^2 (1 + \Delta_{mn}/2)}.$$
(36)



Рис. 8. Проверка закона $S_{mn}^{(a)} = (H_1)^{2p}/(b(H_1)^{2p} + a)$ для одно-, двух- и трехфотонных переходов.

Экспериментальные исследования зависимости ширины резонансных линий от амплитуды РЧ поля H₁ показали, что она удовлетворительно описывается не формулой (36), а выражением

$$\Delta \omega_{mn}^{(p)} = 2 \left(\Gamma_2 + \frac{1}{p} \, V \, \overline{\Gamma_1^2 + 4 \, | \, K_{mn+2}^{(p)} \, (1 + \Delta_{mn}/2)} \, \right) \,, \tag{37}$$

где $2\Gamma_2$ — ширина резонансной линии, обусловлениая неоднородностью магнитного поля H_0 . На рис. 9 приведены экспериментальные зависимости ширины линии двух- и трехфотонных переходов от H_1 . Линейная зависимость $\Delta \omega_{mn}^{(p)} = f(H_1^p)$, за исключением очень малых значений H_1 . означает, что уширение РЧ полем значительно превосходит релаксационную ширину $2\Gamma_1$. Пересечение продолжения прямой с осью $\Delta \omega_{mn}^{(p)}$ дает непосредственное неоднородное уширение $2\Gamma_2$, а разность между предельной шириной линии при $H_1 \rightarrow 0$ и этим значением — релаксационную ширину $2\Gamma_1$. Оценка этих величин дает $2\Gamma_2 = 1,35$ кги и $2\Gamma_1 = 400$ ги. Для проверки того, что Γ_2 действительно обусловлено неоднородностью поля H_0 , была снята зависимость предельной ширины линий одно-, двух-и трехфотонных переходов от $\omega_0 = \gamma H_0$. Поскольку Γ_1 не зависит от величины H_0 , эти зависимости должны быть линейными, что и наблюдалось экспериментально. Экстраноляция к $\omega_0 = 0$ позволяет определить

величину Γ_1 , а наклон прямых — оценить неоднородность поля. В пределах точности измерений Γ_1 совпала с величиной, найденной из зависимости $\Delta \omega_{mn}^{(p)} = f(H_1^p)$, а $\Delta H_0/H_0$ оказалось порядка 1/4000, что согласуется с результатом измерений методом протонного ядерного резонанса ($\Delta H_0/H_0 = 10^{-4}$).

Интересно сравнить уширение различных линий РЧ полем

$$\Delta \omega_{mn}^* = \frac{4 |K_{mn}^{(p)}|}{p} \sqrt{1 + \Delta_{mn}/2}.$$
 (38)

Экспериментальные значения отношений $\Delta\omega_{mn}^*$ для двух линий определяются по отношению тангенсов наклона прямолинейных участков



Рис. 9. Зависимость ширины линии двух- и трехфотонных переходов от амплитуды РЧ поля.

соответствующих графиков в $\Delta \omega_{mn} \gg 2 \ (\Gamma_2 + \Gamma_1).$ области Теоретические вычисления этих отношений требуют знания Δ_{mn} и были выполнены в предположении, что Δ_{mn} не зависит от уровней перехода $m \rightarrow n$. В табл. I приведены отношения значений $\Delta \omega_{mn}^*$ для некоторых линий. Расхождение теоретических и экспериментальных значений достигает 20%, что, по-видимому, связано с неточностью предположения $\Delta_{mn} = \text{const.}$

3. Многофотонные переходы в поле произвольной ориентации. Поле произвольной ориентации можно записать в виде

$$\mathbf{H}_{i}(t) = \mathbf{i}H_{x}\cos\omega t + \mathbf{j}H_{y}\sin\omega t + \mathbf{k}H_{z}\cos(\omega t + \Phi), \quad (39)$$

выбрав соответствующим образом оси *x* и *y*. В случае, когда это поле перпендикулярно к

постоянному H_0 ($H_z = 0$), оно может быть представлено в виде суперпозиции двух вращающихся в противоположных направлениях полей с амплитудами $H_+ = \frac{(H_x + H_y)}{2}$ и $H_- = \frac{(H_x - H_y)}{2}$:

$$\mathbf{H}_{\mathbf{i}}(t) = H_{+}(\mathbf{i}\cos\omega t + \mathbf{j}\sin\omega t) + H_{-}(\mathbf{i}\cos\omega t - \mathbf{j}\sin\omega t).$$
(40)

Поэтому такое поле эквивалентно одновременному присутствию фотонов двух поляризаций σ^+ и σ^- . Если поглощение фотона σ^+ индуцирует переход $m \to m + 1$, а излучение — переход $m \to m - 1$, то поглощение фотона σ^- индуцирует переход $m \to m - 1$, а излучение — $m \to m + 1$. Соответственно оператор взаимодействия $\hat{V} = -(\mu H_1)$ имеет два типа матричных элементов: $(\mu H_1)^+ \sim (H_x + H_y)$ и $(\mu H_1)^- \sim (H_x - H_y)$, так что становятся возможными переходы, при которых изменение Δm не равно числу участвующих в элементарном акте фотонов. Так, например, переход $\Delta m = 1$ может происходить в результате поглощения двух фотонов σ^+ и одного σ^- . Это приводит к появлению резонансов нового типа, частоты

Таблица І

-				
()THOMADINA	VIIIIMDOUMU	DOD RUDULIN	THUTTH	nonew
Oluomonuo	v manonna	Dagananna	4.1 KT 11 K1 K1	TIOPICAL

Частота, Мгц	Рассматриваемые отношения уширений	Теория	Эксперимент
4,95	$\frac{\Delta \omega_2^*, 1}{\Delta \omega_1^*, 0 \ (F=2)}$	$\frac{K_{2,1}^{(1)}}{K_{1,0}^{(1)}(F=2)} = 0.8$	0,74
14	$\frac{\Delta \omega_{2, 1}^{*}}{\Delta \omega_{1, 0}^{*} (F=2)}$	$\frac{K_{2,1}^{(1)}}{K_{1,0}^{(1)}(F=2)} = 0.8$	0,91
14	$\frac{\Delta\omega_{2,1}^{*}}{\Delta\omega_{1,0}^{*}(F=1)}$	$\frac{K_{2,1}^{(1)}}{K_{1,0}^{(1)}(F=1)} = 1,4$	1,4
8,07	$\frac{\Delta\omega_{1,-1}^{*}(F=2)}{\Delta\omega_{2,0}^{*}}$	$\frac{K_{1, -1}^{(2)}(F=2)}{K_{2, 0}^{(2)}} = 1,25$	1
8,07	$\frac{\Delta \omega_{2,0}^{*}}{\Delta \omega_{1,-1}^{*}(F=1)}$	$\frac{K_{2,0}^{(2)}}{K_{1,-1}^{(2)}(F=1)} = 2,4$	2,1
14	$\frac{\Delta\omega_{1, -1}^{*}}{\Delta\omega_{2, 0}^{*}} \xrightarrow{(F=2)}_{0}$	$-\frac{K_{1,-1}^{(2)}(F=2)}{K_{2,0}^{(2)}} = 1,25$	1,1
14	$\frac{\Delta\omega_2^* _0}{\Delta\omega_1^*, -1 \ (F=1)}$	$\frac{K_{2^{\circ} 0}^{(2)}}{K_{1, -1} (F=1)} = 2,4$	2,1
14	$\frac{\Delta\omega_{2,0}^{*}}{\Delta\omega_{0,-2}^{*}}$	$\frac{K_{2,0}^{(2)}}{K_{0,-2}^{(2)}} = 1$	1

которых приблизительно совпадают с нечетными гармониками однофотонных резонансов ω_0 . Последнее связано с тем, что изменение магнитного квантового числа m на 1 может быть получено только использованием нечетного числа фотонов. Теперь составной матричный элемент $K_{mn}^{(\rho+q)}$, включающий, например, поглощение p-фотонов σ^+ и q-фотонов σ^- , будет_ пропорционален $(H_x + H_y)^p (H_x - H_y)^q$.

Поле произвольной поляризации отличается от только что рассмотренного наличием составляющей, параллельной постоянному полю H_0 . Это приводит к появлению нового типа матричных элементов z-компоненты оператора взаимодействия $\mu_z H_z$ ($(\mu_z H_z)_\pi$ и $(\mu_z H_z)_\pi^*$), которые отличны от нуля только между состояниями с одинаковым значением m(за исключением случая m = 0). Матричный элемент $(\mu_z H_z)_\pi$ соответствует поглощению, а $(\mu_z H_z)_\pi^*$ — испусканию одного фотона поляризации π . В связи с этим наличие продольной составляющей РЧ поля (π -фотоны) приводит к появлению еще одного типа многофотонных резонансов — резонансов четных гармоник. Так, например, резонанс $\omega \approx \omega_0/2$ может соответствовать переходу $m \rightarrow m + 1$ с участием фотонов σ^+ и π . σ^+ и *q*-фотонов л, будет пропорционален $(H_x + H_y)^p H_z^q$. Особенностью переходов с участием л-фотонов является то, что к числу промежуточных состояний атома относятся и те, между которыми рассматривается переход.

Теория предсказывает значительно меньшую вероятность переходов с $\Delta m \neq p$ по сравнению с $\Delta m = p$. В случае $\Delta m = p$ все резонансные частоты $\omega \approx \omega_0$ и разности энергий в знаменателях составных матричных элементов порядка отклонения расположения уровней от эквидистантного, а для переходов $\Delta m \neq p$ — порядка энергии однофотопных переходов.



Рис. 10. Пример резонансного сиектра при произвольной ориентации РЧ поля в плоскости, перпендикулярной к постоянному полю \hat{H}_0 .

т. е. много больше. Поэтому для наблюдения резонансов, соответствующих $\Delta m \neq p$, нужно переходить к меньшим частотам и бо́льшим напряженностям РЧ поля.

Экспериментально исследовались случаи, когда резонансы на четных или нечетных гармониках ω_0 при переходах между различными подуровнями практически полностью перекрываются или еще разрешены.

На рис. 10 приведен пример спектра, наблюдаемого в области $\omega \approx \omega_0/2$ в условиях, когда отдельные резонансы достаточно разрешены. Два резонанса с $\Delta m = 1$ соответствуют двухфотонным переходам, а два резонанса с $\Delta m = 2$ обусловлены четырехфотонными переходами. Анализ спектров показывает, что предсказываемые теорией зависимости амплитуд сигналов и ширин линий от амплитуды РЧ поля хорошо выполняются. На рис. 11, а представлены результаты проверки закона $(H_1)^6/S_{mn}^{(a)} =$ $= aH_1^s + b$ для трехфотонного перехода $2 \rightarrow 1$ и исследования зависимости ширины двухфотонных линий $2 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 0$ (F = 2) OT H_1^2 (рис. 11, б). Полученное из этих зависимостей значение предельной ширины $2\Gamma_2 + \Gamma_1 = 1,65 \ \kappa \epsilon \mu$ близко к значению, полученному в экспериментах с вращающимся полем. Ширины четырехфотонных линий не исследовались, поскольку было замечено, что для переходов с p>3неточность в их определении очень велика вследствие зависимости резонансной частоты от мощности РЧ поля. Последнее связано со сдвигом энергетических уровней под действием РЧ поля, неодинаковым для разных уровней.

Квантовая теория многофотонных переходов ¹⁴ рассматривает сдвиг энергетических уровней как результат виртуального испускания и поглощения фотонов:

$$\Delta E_m = \sum_k \frac{V_{mk} V_{km}}{W_m - W_k} \,. \tag{41}$$

(Это соотношение представляет собой обычное выражение для изменения энергии состояния m во втором порядке теории возмущений и может рассматриваться как диагональный элемент K^2_{mm} (см. формулу (30).) При таких виртуальных поглощениях и испусканиях фотонов атом в течение интервала времени нахождения в промежуточных состояниях обладает



Рис. 11. а) Проверка закона $S_{mn}^{(a)} = = (H_1)^{2p}/(a(H_4)^{2p} + b)$ для трехфотонного перехода 2 \rightarrow 1. б) Зависимость ширины двухфотонных линий 2 \rightarrow 1 и 1 \rightarrow 0 (F = 2) от амплитуды РЧ полн.

отличной от начального невозмущенного состояния энергией, что проявіяется в эффективном изменении энергии начального состояния m. Смецение положения уровней обычно много меньше ширины этих уровней гри однофотонных переходах. Однако оно может стать весьма существеным для переходов более высокого порядка. В рассматриваемом случае етырехфотонных переходов уширение линии за счет РЧ поля порядка ${}^{4}H_{1}^{4}/\omega^{3}$, а смещение резонансной частоты имеет порядок $\mu H_{1}/\omega$ ($\hbar = 1$). ри $\mu H_{4} \ll \omega$ смещение резонансной частоты оказывается значительно эльше ее ширины. Поэтому небольшое изменение мощности РЧ поля в проуссе измерений приводит к смещению линии на величину, превосходяую ее ширину.

Смещения линии бы исследовались для двухфотонных и трехфотоних переходов. На рис. 12 представлена зависимость положения этих



Рис 12. Зависимость смещения резонансной частоты двух- и трехфотонных переходов от амплитуды РЧ поля.

В 02 8,02 25 50 75 Как уже отмечалось. известная трудность сопоставления экспериментальных и теоретических результатов связана с недо-

статочно точным знанием параметра Δ_{mn} . Выше, при сопоставлении ширины различных линий этот параметр полагался опинаковым для переходов между любыми уровнями т и п. Грубая теоретическая оценка (без учета ядерного спина) Δ_{mn} для условий эксперимента дает величину 1,2. С другой стороны, для оценки параметра Δ_{mn} можно воспользоваться тем, что уширение линии РЧ полем $K_{mn}^{(p)}$ определяется величиной я Δ_{mn} , а ee смещение - только *K*^(*p*)_{*mn*}. Сравнение для трехфотонных линий дано в табл. 11. Порядок полученных значений Δ_{mn} соот-

двух- и трехфотонных переходов, равное 1,78. Экспериментальные

значения 1,7 при частоте поля

2,4625 Мгц и 1,83 при частоте 3,865 Мгц удовлетворительно со-

гласуются с этой величиной.

ветствует теоретическому, однако их разброс довольно велик. Это приводит к сравнительно большой (20%) неточности при вычислении ширины линий по наблюдаемым смещениям.

При использовании в настоящих экспериментах частоты 1,206 *Мец* различные линии с близкой частотой практически налагаются друг

на друга и разрешенными оказываются только резонансы далеких частот: $\omega = \omega_0, \omega_0/2, \omega_0/3$ и т. д. Общие зависимости интенсивностей резонансов, ширин линий и их смещений такие же, как в случае разрешенных резонансов. Теория предсказывает, что резонансы четных гармоник (например, двухфотонный резонанс) су-

мер, двухфотонным резонамо су ществуют, только если ($\mu_{.}H$)_{π} \neq 0, т. е. если проекция H₁ на постоянно поле H₀ не равна нулю. Проверка этого предсказания проводила следующим образом: РЧ поле ориентировалось приблизительно перпенд кулярно к постоянному, а затем вводилось слабое постоянное поле $H'_{.}$ направлении РЧ поля (например, по оси Ox на рис. 6). Изменение составл ющей H'_{a} приводит к повороту общего поля, и при некотором значении продольная компонента РЧ поля становится равной нулю. При этом ре нанс двухфотонного перехода должен исчезнуть, тогда как резонансы од фотонных и трехфотонных переходов должны остаться. Полученные зультаты представлены на рис. 13. Наблюдаемый минимум $S_{mn}^{(2)}$





линий от H_1^2 . В соответствии с теорией они представляют ряд нараллельных прямых. Теоретическое рассмотрение дает отношение наклонов двухфотонного резонанса не равен нулю вследствие неоднородности РЧ и постоянного поля по всему объему ячейки.

Зависимость величины $S_{mn}^{(2)}$ от наличия продольной составляющей РЧ поля может быть использована для определения направления постоянного магнитного поля. Если РЧ поле обладает достаточной однородностью, то сигнал двухфотонного перехода равен нулю, когда постоянное



Рис. 13. Зависимость интенсивностей резонансов одно-, двух- и трехфотонных переходов от степени компенсации перпендикулярной составляющей постоянного поля H'_0 (минимум интенсивности двухфотонного перехода соответствует оптимальной компенсации этой составляющей).

иоле перпендикулярно к РЧ полю, и появляется при незначительном отклонении от перпендикулярности. Точность определения направления постоянного магнитного поля будет определяться той минимальной продольной составляющей H_z РЧ поля, которую можно обнаружить при имеющемся отношении сигнала к шуму.

§ 2. Двухфотонное поглощение в оптическом диапазоне

1. Д в ух фотонное поглощение в кристаллах Са F_2 : Eu⁺⁺. Впервые двухфотонное поглощение в оптическом диапазоне наблюдалось в кристаллах Ca F_2 , активированных двухвалентным европием Eu⁺⁺, замещающим ионы Ca^{++ 30}. Такие кристаллы обладают интенсивной полосой поглощения между 30 000 и 25 000 см⁻¹, соответствующей электронным 4s — 5d-переходам понов Eu⁺⁺. При возбуждении кристаллов светом с длиной волны в этом диапазоне наблюдается яркая голубая флуоресценция с шириной полосы ~ 300 Å вблизи 4200 Å. Эта флуоресценция интерпретируется как результат безызлучательного перехода Eu⁺⁺ в промежуточное более низкое состояние с последующей эмиссией при переходе в основное состояние. Так как наиболее низко расположенные уровни энергии в кристалле CaF₂: Eu⁺⁺ соответствуют энергии 22 000 сm⁻¹, кристаллы являются прозрачными для излучения рубинового лазера.

В описываемых экспериментах излучение рубинового лазера фокусировалось на тонкую пластинку (0,1 мм) кристалла CaF₂: Eu⁺⁺, расположенную перед входной щелью спектрографа. Перед кристаллом ставились два красных фильтра с пропусканием $< 10^{-4}$ для $\lambda < 6100$ Å, чтобы исключить возможность попадания на кристалл голубого или ультрафиолетового излучения от ламп накачки. Прошедший через кристалл свет содержал как частоту падающего лазерного излучения, так и свет с $\lambda = 4250$ Å, что интерпретировалось как результат двухфотонного поглощения. При освещении лазером неактивированных кристаллов CaF₂ излучения с $\lambda = 4250$ Å не наблюдалось. Было найдено, что интенсивность флуоресценции пропорциональна квадрату интенсивности излучения лазера, что является доказательством двухфотонного поглощения.

Строгое вычисление вероятности двухфотонного возбуждения в настоящее время невозможно, так как для этого необходимо знать структуру энергетических полос Eu^{++} в кристаллической решетке Ca F₂ и матричные элементы, связывающие начальное и конечное состояния с промежуточными. Упрощенное рассмотрение было дано в ³¹, где предполагалось, что двухфотонный переход происходит через одно промежуточное состояние, связанное с начальным и конечным переходами с силой осциллятора f, причем частота, соответствующая положению этого промежуточного состояния, много больше частоты лазерного излучения. При этом была получена следующая формула для сечения двухфотонного возбуждения:

$$\sigma_2 = \sigma_1 F, \quad \sigma_1 = \frac{r^2 \lambda_r^2 f}{n^2 \Delta y} \quad , \tag{42}$$

где $r = 2,8 \cdot 10^{-13}$ см — классический радиус электрона, n — показатель преломления кристалла, Δv — ширина реального возбужденного состояния вблизи удвоенной частоты лазера $2v_r$ и F — падающий поток фотонов на 1 см² в 1 сек. При $\lambda_r = 7 \cdot 10^{-5}$ см, n = 1, 4, $\Delta v = 1, 5 \cdot 10^{14}$ сек⁻¹, f = 1 эта формула дает $\sigma_1 = 1, 3 \cdot 10^{-48}$ см⁴ сек. Число актов возбуждения в единицу времени в 1 см³ (или при квантовом выходе, равном 1, число испускаемых фотонов флуоресценции)

$$N_{\phi\pi} = \sigma_2 NF, \tag{43}$$

где N — концентрация ионов примеси. В рассматриваемом экспери менте излучение лазера (энергия порядка 0,1 $\partial ж$ во вспышке длительно стью $5 \cdot 10^{-4}$ сек) фокусировалось на площадь около 10^{-3} см², что соот ветствует $F = 8 \cdot 10^{23}$ фотонов/см²сек. Так как облучаемый объем кри сталла — 10^{-4} см³, (43) дает $5 \cdot 10^{10}$ фотонов флуоресценции, испускае мых за 1 вспышку. Эта величина находится в хорошем соответстви с наблюдаемой экспериментально.

2. Д в ух ф о т о н н о е п о г л о щ е н и е в п а р а х ц е з и я Оптическое двухфотонное поглощение в атомной системе внервые набля далось при возбуждении паров цезия светом рубинового лазера ³². Дл двухфотонного поглощения в системе с дискретными энергетическим уровнями энергия перехода на возбужденный уровень должна бы в два раза больше энергии возбуждающего фотона, а начальное и конечн состояния должны иметь одинаковую четность. В цезии переходы на уровни $9D_{5/2}$ и $9D_{3/2}$ соответствуют энергин 28.836.06 и 28.828.90 с m^{-1} . как раз близкой к удвоенной энергии фотона рубинового лазера (14 400 см⁻¹), а их четность совпадает с четностью основного состояния (рис. 14). Поскольку ширина линии Допилера для этих переходов 0,04 см⁻¹ намного меньше несовпадения удвоенной энергии фотонов лазера с энергией переходов ~30 см⁻¹, для точного подбора резонансной частоты использовалась температурная подстройка частоты лазера. Двухфотонное поглощение детектировалось по наблюдению флуоресценции на длине волны 5847 Å, соответствующей спонтанным переходам $9D_{3/2} \rightarrow 6P_{3/2}$. Для такой простой атомной системы, как цезий, вероятность двух-

фотонного перехода и величина сигнала флуореспенции может быть вычислена теоретически с достаточной степенью точности. Основной вклад в двухфотонное поглощение вносят промежуточные состояния $6P_{3/2}$ и $6P_{1/2}$, соответствующие переходам через эти состояния матричные элементы вычислялись по предложенному в ³³ методу *). Ожидалось, что при давлении паров цезия 0.1 мм Hg и энергии вспышки лазера 1 дж будет возбуждено около 5.10¹² атомов в состояние $9D_{3/2}$. Если пренебречь столкновениями атомов цезия. при этом будет испущено $5 \cdot 10^{11}$ фотонов с $\lambda = 5847$ Å.

Схема эксперимента была в достаточной степени тривиальной. Излучение рубинового лазера фокусировалось на ячейку с парами цезия, давление которых можно было менять в широких пределах. Свет флуоресценции, отфильтрованный раствором CuSO4 и узкополосным интерференционным фильтром, детектировался ФЭУ под прямым углом к направле-нию лазерного луча. Излучение лазера, проходящее сквозь ячейку, расщеплялось на два пучка, один из которых направлялся на второй ФЭУ, а второй на щель спектрографа с большим разрешением. Таким образом. одновременно регистрировались как интенсивность флуоресценции, так и длина волны и интенсивность излучения лазера. Предварительно было установлено, что в отсутствие паров цезия в ячейке никакой флуоресценции не наблюдалось во всем возможном диапазоне длин воли лазера. При давлении паров Cs 0,4 мм Нg флуоресценция наблюдалась, только если центральная длина волны в излучении лазера была равна 6935,5 ± 0,05 Å. Зависимость флуоресценции от длины волны лазерного пзлучения и присутствия паров цезия доказывает наличие двухфотонного поглощения.

Фотоприемник детектировал около 4.104 фотонов за один импульс, что с учетом геометрии и поглощения фильтрами соответствовало испусканию 5.109 фотонов, т. е. на два порядка меньше ожидаемого. Полученное несоответствие, по мнению автора, связано с сокращением времени жизни атомов Cs в состоянии 9D_{3/2} за счет безызлучательных переходов

УФН, т. 85, вып. 1



Рис. 14. Диаграмма энергетических уровней атома цезия.

^{*)} Приблизительно одновременно с рассматриваемой работой появилась статья, з которой были вычислены силы осциллятора для цезия с учетом спин-орбитального заимодействия ³⁴.

на другие уровни при столкновениях атомов цезия. Подобные эффекты тушения флуоресценции паров цезия наблюдались ранее экспериментально, и оценка их эффективности приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции примерно в 100 раз, что объясняет наблюдавшееся расхожление.

3. Двухфотонное поглощение в жидкостях, активных комбинационному к рассеянию. В ³⁵ исследовалось двухфотонное поглощение в жидкостях, используемых для получения стимулированного комбинационного рассеяния (см. гл. III). В обычных условиях эти жидкости прозрачны в видимой области спектра,

> но двухфотонное поглощение при больших плотностях излучения может привести к

> существенной потере света и

нию генерации на комбинационных линиях. Для иссле-

пования этого эффекта было

проведено непосредственное

измерение поглощения излу-

Был использован лазер с модуляцией добротности, причем для повышения плотности излучения луч фокуси-

ровался на кювету с жидкостью. Наибольшая пиковая мощность (P_0) в импульсе длительностью 4·10⁻⁸ сек бы-

ла 106 вт при спектральной

ширине линии 2 см⁻¹. На рис. 15 показана зависимость величины отношения Рок

пиковой мощности проходя-

щего через жидкость излуче-

рубинового

возникнове-

лазера.

препятствовать

чения



Рис. 15. Зависимость отношения мощности возбуждающего излучения Ро к мощности проходящего излучения P_t для CS_2 и CCl_4 .

ния P₁ от P₀ для дисульфата углерода (CS₂) и четыреххлористого углерода (CCl₄), находящихся при комнатной температуре. Ошибки измерения Р₀ порядка $\pm 30\%$, а $P_0/P_t - 20\%$. Поглощение CCl₄ и ряда других исследованных жидкостей не обнаруживает зависимости от потока падающих фотонов F, что свидетельствует об отсутствии двухфотонных процессов. Напротив, сечение поглощения σ дисульфата углерода линейно зависит от величины Fи описывается соотношением $\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 F$, где $\sigma_1 = (5 \pm 4) \cdot 10^{-51}$ см⁴ сек. Как видно из рис. 15, при мощности P_0 , большей 0,5 *Mem*, двухфотонное поглощение CS₂ превосходит однофотонное.

Наличие относительно большого двухфотонного поглощения в CS2 связывается с существованием вблизи удвоенной энергии фотона рубинового дазера $2hv_r$ полосы поглощения с $\Delta v \sim 10^{14} \ ru$ (обусловленной воз бужденным состоянием 1В2). Теоретическая оценка сечения двухфотон ного поглощения по формуле (42) при $v_r = 4.32 \cdot 10^{14}$ гу п f = 1 дает зна чение $\sigma_4 = 1.5 \cdot 10^{-48}$ см⁴ сек. Экспериментально полученная величина о соответствует эффективному значению $f \sim 0.1.$

4. Двухфотонное возбуждение флуоресцен антрацене. Двухфотонное возбуждение флуоресценци цип в в монокристаллах антрацена наблюдалось в работах ^{36,37}. Свет рубине

34

вого лазера фокусировался на пластинку толщиной от 100 мк до 2 мм, вырезанную из монокристалла антрацена. Прошедший через пластинку свет после фильтрации раствором CuSO₄ проходил через монохроматор и фокусировался на калиброванный ФЭУ. Снятый с нагрузки последнего

сигнал подавался на один из входов двухлучевого осциллографа. На второй вход последнего поступал сигнал с фотоприемника, на который отводилась часть излучения лазера. При фотографировании спектра монохроматор заменялся спектрографом с решеткой.

Во всех кристаллах при температуре 300 и 77° К наблюдалась флуоресценция, возбуждаемая излучением лазера. Ее спектр (рис. 16, а) совнадает со спектром флуоресценции, возбуждаемой излучением с длиной волны, большей 3800 А и соответствующей переходам из возбужденного ${}^{1}B_{2u}$ - в основное ${}^{1}A_{u}$ состояние. Квадратичная зависимость интенсивности флуоресценции от интенсивности излучения лазера (рис. 16, б) может служить аргументом в пользv **двух**фотонного механизма возбуждения антрацена. При этом осуществляется переход из основного синглетного в первое возбужденное (также синглетное) состояние с энергией, близкой к 28 800 см-1. При однофотонном возбуждении это



Рис. 16. а) Спектр флуоресценции монокристаллов антрацена при 77 и 300° К, возбуждаемый рубиновым лазером. б) Зависимость интенсивности $I_{\phi,\pi}$ двух главных максимумов флуоресценции кристаллов антрацена при 77° К от интенсивности возбуждающего лазерного излучения I_r (в произвольных единицах).

состояние не обнаруживалось вследствие одинаковой четности с основным, но его существование было предсказано теоретически.

В дальнейтем было обнаружено, что максимум интенсивности голубой флуоресценции антрацена запаздывает относительно импульса излучения рубинового лазера на время до 4 10⁻² сек ³⁸. В связи с этим было высказано предположение о существовании промежуточного (экситонного) механизма возбуждения флуоресценции излучения, включающего рекомбинацию двух экситонов с энергией 1,8 эв и образование экситона с энергией, достаточной для возбуждения люминесценции антрацена. Эксперименты с использованием рубинового лазера с модуляцией добротности, позволяющего получать импульсы излучения мошностью З Мвт, длительностью З·10⁻⁸ сек, дали возможность наблюдать два типа флуоресценции антрацена ---«незадержанную», обусловленную двухфотонным поглощением, и «задержанную», которая хорошо согласуется с представлениями об экситонном механизме ее возбуждения ³⁹. Использование лазера с дополнительным преобразованием частоты с помощью комбинационного рассеяния позволило проследить зависимость интенсивности флуоресценции антрацена от длины волны возбуждающего света. Было найдено, что с точностью до 50% эффективность двухфотонного

возбуждения остается постоянной при переходе от $\lambda = 6943$ Å к $\lambda = 7670$ Å, тогда как эффективность возбуждения с участием экситонного механизма уменьшается примерно в 5 раз. Это свидетельствует о том, что двухфотонное поглощение в антрацене носит нерезонансный характер, а поглощение с образованием экситонов—резонансный процесс.

5. Исследование спектра двухфотонного поглощения в кристаллах КЈ. В рассматриваемом здесь эксперименте ⁴⁰ впервые наблюдалось двухфотонное поглощение в кристаллах КЈ с использованием рубинового лазера и источника ультрафиолетового излучения с непрерывным спектром. Это позволило исследовать спектр двухфотонного поглощения вблизи края основной полосы поглощения кристалла и получить дополнительную информацию о природе возбужденйых состояний. Благодаря малой величине двухфотонного поглощения



Рис. 17. Схема экспериментальной установки для исследования двухфотонного спектра поглощения в кристаллах КЈ. 1 — Ксеноновая дуговая лампа; 2 — кварцевое окно; 3 — образец, 4 — газообразный гелий; 5 — вакуум, 6 — монохроматор; 7 — ФЭУ на ультрафиолетовую область спектра; 8 — двухлучевой осциллограф; 9 — рубиновый лазер; 10 — фотоэлемент.

по сравнению с однофотонным в области полосы поглощения, оказалось возможным перейти от слоев микронной толщины к кристаллам большого размера, что является важным преимуществом использованной методики по сравнению с исследованием однофотонного поглощения.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 17 (на схеме не указан ряд светофильтров). Энергия в импульсе лазера была около 15 $\partial \kappa$; образец имел размер $2 \times 3 \times 25 \ mm^3$. Мерой двухфотонного поглощения служило уменьшение излучения ксеноновой лампы, прошедшего через образец при действии импульса лазера (наибольшее изменение интенсивности было около 0,2%). Осциллограммы импульса лазера и сигнала изменения поглощения имели подобные формы, что указывало на пропорциональность двухфотонного поглощения интенсивности излучения лазера.

На рис. 18 приведены спектр однофотонного поглощения тонкого слоя КЈ⁴¹ при —180° С и полученный в рассматриваемой работе спектр двухфотонного поглощения кристалла при температуре жидкого гелия (температурное смещение составляет 0,05 эв).

Полосы однофотонного поглощения обычно отождествляются с экситонами, для которых предложено три модели ⁴². В первой под экситоном понимается возбужденное состояние иона галоида (переход 3P - 4S). во второй-возбужденное состояние с переносом одного электрона ЗР иона галоида в состояние ЗЅ шести окружающих ион галоида ионов металла, и, наконец, в третьей возбуждение принисывается многим ячейкам решетки кристалла. Наиболее интересной особенностью спектра двухфотонного поглощения является отсутствие в нем полосы, соответствующей суммарной энергии фотона лазера и фотона ксеноновой лампы,



Рис. 18. Спектры одно- и двухфотонного поглощения кристаллов КЈ. Абсписсы отличаются на энергию фотона рубинового пазера 1,79 эс. ——— Спектр однофотонного погло-

аера 1,79 ж. — Спектр однофотонного погло-щения; 🗋 — спектр двухфотонного поглощения.

равной 5,8 эв. Это означает, что полоса поглощения 5,8 эв не имеет состояний с четностью, совпадающей с четностью основного состояния. Этому не удовлетворяет модель переноса заряда. Относительно большой уровень флуктуационных помех не позволяет сделать из рассматрпваемых экспериментов более определенные выводы.

III. МНОГОФОТОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ТРЕБУЮЩИЕ УЧЕТА интерференционных явлений

§ 1. Общие замечания

В ряде многофотонных процессов проявляются интерференционные ивления, и система не может быть описана только в терминах заселеннотей отдельных состояний и чисел фотонов. Интерференционные явления бнаруживаются в случае неоднозначности пути перехода системы из ачального в конечное состояние и пмеют простой физический смысл: остоверного знания начального и конечного состояний системы недогаточно для того, чтобы указать, по какому пути система перешла з одного состояния во второе. Пример этого был приведен выше (см. гл.1, 2) при рассмотрении двухфотонного поглощения, где неоднозначность эрехода была связана с принципиальной невозможностью указать поряк поглощения фотонов. Другим примером, который будет рассмотрен ниже, может служить процесс генерации гармоник. Его эффективность существенно зависит от фазовых соотношений между волнами, рассеиваемыми различными центрами.

Основные черты интересующих нас интерференционных явлений могут быть продемонстрированы на примере резонансной флуоресценции ансамбля невзаимодействующих атомов, уровни которых, вообще говоря, могут быть вырождены. При этом возможны два основных типа интерференционных явлений. Это - интерференционные явления, имеющие место в элементарном акте рассеяния на кажлом изолированном атоме. и интерференционные явления, связанные со спецификой рассеяния на всей совокупности атомов. Эффекты, связанные с интерференционными явлениями первого типа, будут наблюдаться даже в том случае, когда рассеивающая система состоит всего из одного атома; эффекты же второго типа при этом будут отсутствовать. Основные особенности интерференционных явлений первого типа можно выяснить, рассматривая рассеяние одного фотона на атоме, обладающем к-кратно вырожденным возбужденным уровнем n (одновременное вырождение и нижнего уровня не содержит в себе принципиально новых результатов). В этом случае конечное состояние системы (атом на основном уровне, фотон ω, поглощен и фотон ω_σ испущен) может быть достигнуто k различными путями $m \rightarrow n_h \rightarrow m$ (полагаем, что вероятности всех путей, определяемые соответствующими матричными элементами, равны или сравнимы). Это приводит к тому, что вероятность элементарного акта резонансной флуоресценции дается теперь не формулой (24), а соотношением (см. 17, формула (52))

$$W_{\rho\sigma} = \frac{1}{\hbar^4} \left| \sum_{h} \frac{V_{mn_k}^{(\rho)} V_{mn_k}^{(\sigma)}}{[i\gamma_m + \omega_\rho - \omega_\sigma] [i\gamma_{n_k} + \omega_\sigma - \omega_{n_k}m]} \right|^2$$
(44)

Из этого выражения видно, что аддитивно складываются не вероятности переходов по различным путям, а их амплитуды, что ведет к возникновению «интерференции вероятностей». Она исчезает, только если вырождеппе снимается и расстояния между подуровнями n_k становятся значительно больше естественной ширины γ_{n_k} . Тогда, как легко видеть из (44), не существует конечного состояния, которое бы достигалось с одинаковой вероят ностью многими путями. В § 2 этой главы будут описаны эксперимен тально наблюдаемые эффекты, к которым приводит наличие интерфе ренции вероятностей в элементарном акте рассеяния фотона на отдельно! атоме. В этих экспериментах переход к рассеянию на совокупност из N невзаимодействующих атомов получается простым сложение вероятностей рассеяния на каждом из N атомов (т. е. к простому увель чению эффекта рассеяния в N раз).

Интерференционные явления второго типа, связанные с рассеяние фотона на ансамбле одинаковых атомов для простоты с невырожде ными уровнями, обусловлены принципиальной возможностью рассеяни фотона на любом из N атомов. Если нельзя указать, на каком имени атоме рассеялся фотон, это означает, что имеется N возможных пут перехода системы из начального в конечное состояние. Поэтому ансамб N одинаковых атомов с невырожденными уровнями m и n может рассеяние состоянием. В каждом из них поглощен фотон ω_{ρ} и возбужден один из а мов, а остальные N - 1 атомов остаются в основном состоянии. В отлич от рассмотренного выше случая одного атома с вырожденным возбужд ным состоянием, в системе из N атомов следует учитывать различное по жение рассеивающих атомов. Это можно сделать, приняв во внима координатную зависимость матричных элементов $V_{mn}^{(\rho)}$ и $V_{nm}^{(\sigma)}$, которой выше пренебрегали. Из квантовой теории следует, что матричный элемент $V_{mn}^{(\rho)}$ поглощения фотона ω_{ρ} с импульсом \mathbf{k}_{ρ} атомом, находящимся в точке с координатой **R**, содержит множитель вида $\exp(-i\mathbf{k}_{\rho}\mathbf{R})$, а соответствующий матричный элемент $V_{nm}^{(\sigma)}$ для испускания фотона ω_{σ} с импульсом \mathbf{k}_{σ} — множитель $\exp(i\mathbf{k}_{\sigma}\mathbf{R})$. Поэтому составной матричный элемент рассеяния на одном атоме, соответствующий поглощению фотона с импульсом \mathbf{k}_{ρ} и испусканию фотона с импульсом \mathbf{k}_{σ} , может быть записан в виде

$$K_{\rho\sigma}^{(2)} = A_{\rho\sigma} \exp\left[-i\left(\mathbf{k}_{\rho} - \mathbf{k}_{\sigma}\right)\mathbf{R}\right],\tag{44'}$$

причем в $A_{\rho\sigma}$ включены все множители, не зависящие от координаты R. Рассмотрение результата рассеяния на всех N атомах в общем случае весьма сложно. Однако, как показано в ¹⁷, в двух рассматриваемых ниже частных случаях, соответствующих условиям, при которых рассеяние фотона каждым из атомов ансамбля происходит независимо, составной матричный элемент рассеяния на совокупности N одинаковых атомов $K_N^{(3)}$ представляет собой сумму составных матричных элементов рассеяния на отдельных атомах:

$$K_{N}^{(2)} = A_{\rho\sigma} \sum_{i=1}^{N} e^{-i(\mathbf{k}_{\rho} - \mathbf{k}_{\sigma})\mathbf{R}_{i}}, \qquad (45)$$

где \mathbf{R}_i — координата *i*-го атома. Поскольку вероятность рассеяния пропорциональна квадрату модуля этого матричного элемента, в выражении для интенсивности рассеяния содержатся интерференционные члены. Действительно, в $|\vec{K}_N^{(2)}|^2$ войдут члены вида

$$2 \{1 + \cos\left[\left(\mathbf{k}_{\rho} - \mathbf{k}_{\sigma}\right) \left(\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{k''}\right)\right]\},\tag{46}$$

в которых произведение ($\mathbf{k}_{\rho} - \mathbf{k}_{\sigma}$) ($\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{k''}$) представляет собой выраженную в единицах λ разность путей (т. е. разность фаз) волн, рассеянных атомом с координатой $\mathbf{R}_{k''}$ и атомом с координатой $\mathbf{R}_{k'}$. Результат рассеяния на любой паре атомов ансамбля существенно зависит от значения этого произведения. В частности, если оно кратно 2π , интенсивность рассеяния на двух атомах в четыре раза превышает интенсивность рассеяния на одном. К чему это может привести при учете всех N атомов ансамбля, мы продемонстрируем на двух частных случаях, представляющих интерес для дальнейшего.

Положим, что все N атомов сосредоточены в объеме с линейными размерами, меньшими длины волны λ (этот случай легко реализуется в радиодиапазоне). Тогда $(\mathbf{k}_{\rho} - \mathbf{k}_{\sigma}) (\mathbf{R}_{k'} - \mathbf{R}_{k''}) < 1$ и все экспоненты в (45) заменяются единицами, а полная вероятность рассеяния оказывается пропорциональной N^2 . Если $N \gg 1$, то этот интерференционный эффект приводит к большому увеличению вероятности элементарного акта рассеяния по сравнению с некогерентным рассеянием, пропорциональным числу атомов N. При этом безразлично, лежит ли частота рассеиваемого излучения в пределах естественной ширины линии γ_{mn} , соответствующей переходу $m \rightarrow n$, или вне ее.

Положим теперь, что линейные размеры области, занимаемой ансамблем атомов, значительно больше длины волны, а частота возбуждающего излучения лежит вне γ_{mn} (нерезонансное рассеяние). В ¹⁷ показано, что в этом случае полная интенсивность рассеяния также определяется формулой (45), причем отсутствует разность фаз между падающим и рассеянным излучениями. В дальнейшем нас будет интересовать один специальный случай нерезонансного рассеяния — генерация второй гармоники в оптическом диапазоне. Элементарный акт этого процесса состоит в поглощении двух фотонов с импульсом k₁ и испусканием одного фотона с с импульсом k₂. Обобщение формулы (45) на этот случай дает для составного матричного элемента выражение

$$K_N^{(3)} = \text{const} \cdot \sum_{i=1}^N e^{-i(2k_1 - k_2)\mathbf{R}_i}.$$
 (47)

Воспользуемся им для рассмотрения ансамбля, состоящего из N атомов, расположенных через равные интервалы a на оси x, причем длина цепочки $l = Na \gg \lambda$. Полагая, что вдоль оси x распространяется излучение с длиной волны λ , найдем, что интенсивность излучения удвоенной частоты, распространяющегося в этом же направлении,

$$I_{2} = \operatorname{const} \left| \sum_{n=1}^{N} e^{i(2k_{1}-k_{2})an} \right|^{2} = \operatorname{const} \cdot \frac{\sin^{2}l (2k_{1}-k_{2})/2}{\sin^{2}a (2k_{1}-k_{2})/2} .$$
(48)

В случае $a \ll l$, но $l (2k_1 - k_2)/2 \gg \pi$, $\sin^2 a (2k_1 - k_2)/2$ можно заменить на $a^2 (2k_1 - k_2)^2/4$ пј

$$I_2 = \text{const} \cdot \frac{\sin^2 \frac{l}{2} (2k_1 - k_2)}{(2k_1 - k_2)^2} \,. \tag{49}$$

При $l(2k_1 - k_2)/2 \ll 1$ эффективность генерации второй гармоники в направлении *x* должна быть пропорциональна квадрату длины цепочки *l* или квадрату рассеивающих атомов *N*. Как будет показано в § 3 настоящей главы, этот эффект имеет важное значение для генерации оптических гармоник.

§2. Процессы, связанные с интерференционными явлениями в каждом из атомов ансамбля

1. Эффект «пересечения уровней, приводящие к резкому изменению илтенсивности рассеяния.

Эффект «пересечения уровней» наиболее просто может быть описан в терминах «интерференции вероятностей» элементарного акта рассеяния фотона на каждом из рассеивающих атомов ансамбля. Для простоты положим, что рассепвающий атом имеет в возбужденном состоянии два подуровня n_1 и n_2 ($E_{n_2} > E_{n_1}$) с полуширинами $\gamma_{n_1} = \gamma_{n_2} = \gamma$, а основное состояние *m* невырождено. Тогда, согласно (44), вероятность резонансного рассеяния

$$W_{\rho\sigma} = \frac{1}{\hbar^4 \left[(\omega_{\rho} - \omega_{\sigma})^2 + \gamma_m^2 \right]} \left| \frac{V_{mn_1}^{(\rho)} V_{n_1m}^{(\sigma)}}{\omega_{\sigma} - \omega_{n_1m} + i\gamma} + \frac{V_{mn_2}^{(\rho)} V_{n_2m}^{(\sigma)}}{\omega_{\sigma} - \omega_{n_2m} + i\gamma} \right|^2.$$
(50)

Полагая, что в пределах ширины линии возбуждения у спектральная илотность рассеиваемого излучения постоянна (это условие выполнялось

в рассматриваемом эксперименте), получим в результате интегрирования (50) по ω_{ρ} и ω_{σ} полную интенсивность рассеянного света в виде

$$I = \text{const} \cdot \left\{ \frac{|V_{mn_1}^{(p)}|^2 + |V_{n_1m_1}^{(\sigma)}|^2}{\gamma} + \frac{|V_{mn_2}^{(p)}|^2 + |V_{n_2m_1}^{(\sigma)}|^2}{\gamma} + \frac{4\gamma (A + A^*)}{4\gamma^2 + (\omega_{n_2} - \omega_{n_1})^2} + i \frac{2(A - A^*)(\omega_{n_2} - \omega_{n_1})}{4\gamma^2 + (\omega_{n_2} - \omega_{n_1})^2} \right\}, \quad (51)$$

где $A = V_{mn_1}^{(\rho)} V_{mn_2}^{(\rho)*} V_{n_1m}^{(\sigma)} V_{n_2m}^{(\sigma)*}$. Если уровни не пересекаются: $(\omega_{n_2} - \omega_{n_1}) \gg \gamma$, то существенный вклад в интенсивность рассеянного света дают только первые два слагаемых,

результат описывающие независимого рассеяния света через промежуточные состояния n_1 и n_2 . Каждый из подуровней n_1 п n_2 возбужденного состояния эффективно рассеивает только гармоники, лежащие шириной у в частотном диапазоне соответственно вблизи ω_n , n ω_{n_2} . Результат такого независимого рассеяния определяется квадратами модулей матричных элементов V_{mn_1} н V_{mn}, и не зависит от соотношения фаз рассеиваемого света. Когда же разность $\omega_{n_2} - \omega_{n_1}$ становится сравнимой с шириной подуровней, существенную роль могут играть интерференционные слагаемые, описывающие эффект рассеяния каждой гармоники света одновременно на обоих подуровнях n₁ и n₂. Появление этого интерференционного рассеяния и приводит к резкому измеинтенсивности рассеянного нению света. Как и следовало ожидать, для этого необходимо, чтобы $V_{mn_1}^{(p)} \neq 0$ и $V_{mn_2}^{(0)} \neq 0$, т. е. чтобы возбуждение обоих подуровней n_1 и n_2 из общего



Рис. 19. Схема энергетических уровней ³*P*-и ³*S*₁-состояний сатома гелия в магнитном поле.



основного допускалось правилами отбора. Интерференция различных гармочик не вносит вклада в интерференционное рассеяние, поскольку интерференционный вклад от различных гармоник зависит от фазовых юотношений между гармониками (фазовые множители соответствующих армоник входят в матричные элементы $V_{mn_1}^{(\alpha)}$ и $V_{mn_2}^{(\alpha)}$) и равен нулю ри случайном распределении фаз различных гармоник.

Эффект «пересечения уровней» сразу же после его открытия был спользован как метод измерения времен жизни и структуры возбужденых атомных состояний ⁵⁷⁻⁵⁹. Ширина области магнитного поля, при этором наблюдается резонансное изменение интенсивности рассеянного ета, непосредственно определяет время жизии исследуемых состояний. ажнейшая особенность такого способа определения времен жизни возжденных атомных состояний состоит в том, что это определение может ить проведено в условиях, когда неоднородная ширина линии возбуждея (например, допплеровская ширина) может на несколько порядков евосходить естественную ширину линии возбуждения отдельного атома. солютная величина напряженности магнитного поля, соответствующая пересечению уровней, может быть использована для определения констант тонкого или сверхтонкого расщепления.

Заметим, что эксперименты Ханле по исследованию поляризации резонансной флуоресценции в магнитном поле можно рассматривать как частный случай эффекта «пересечения уровней» в нулевом магнитном поле.

2. Эффект «параметрического резонанса». Новое явление, которое может быть отнесено к числу многофотонных, связанное с интерференционными процессами в каждом изолированном атоме ансамбля, наблюдалось в ^{60, 61}. Это явление, названное «параметрическим



Рис. 20. а) Схема резонансных уровней энергии кадмия. б) Блок-схема экспериментальной установки для наблюдения эффекта «параметрического резонанса».

1 — Кадмиевая лампа; 2 — линейный поляризатор; 3 — сосуд с парами; 4 — ФӘУ; 5 — ГСС-6 6 — усилитель мощности; 7 — ЗГ-12; 8 — синхронный детектор; 9 — усилитель; 10 — детектор

резонансом», состоит в модуляции интенсивности резонансной флуорес ценции атомов, обладающих в возбужденном состоянии системой близки подуровней, если частота перехода между последними (параметр системы совпадает или кратна частоте внешнего магнитного поля определенно ориентации.

Блок-схема установки ⁶⁰, с помощью которой наблюдалось рассматр ваемое явление, приведена на рис. 20, б. Линейно поляризованный св кадмиевой лампы возбуждает резонансную флуоресценцию в парах кадми (переход $5^{3}P_{1} - 5^{1}S_{0}$, $\lambda = 3261$ Å), находящихся при температуре 200° в сосуде, имеющем форму рога Вуда. Возбуждающий свет распрост; няется вдоль постоянного магнитного поля H_{0} , создаваемого систем колец Гельмгольца, так что уровень с m = 0 состояния $5^{3}P_{1}$ (рис. 20, не возбуждается. Резонансная флуоресценция регистрируется фо электронным умножителем ФЭУ-46А под тем или иным (в частности, п мым) углом к направлению H_{0} . Так как ширина линии излучения к миевой лампы больше ширины линии поглощения паров кадмия, то к; дый из подуровней с m = 1 и m = -1 может возбуждаться практиче с равной интенсивностью. Однако никаких эффектов модуляции фл ресценции (интерференции вероятностей переходов) не наблюдае поскольку возбуждение каждого из подуровней связано с разными мониками ($\omega_{21} \gg \gamma$). Иначе обстоит дело, если с помощью соленоида, надетого на рог, на систему накладывается переменное магнитное поле, имеющее частоту Ω , поляризованное вдоль постоянного поля H_0 . В этих условиях интенсивность рассеянного света оказывается модулированной с частотой Ω и кратными частотами, причем наблюдаются резко выраженные резонансные явления, если частота перехода между подуровнями ω_{21} приближается к величине Ω или к кратной ей.

Оставляя в стороне теоретическое рассмотрение явления параметрического резонанса, приведенное в 60, 62, отметим, что оно может быть понято как многофотонный процесс, в котором в присутствии переменного магнитного поля, имеющего частоту $\Omega = \omega_{21}/k$, рассеяние каждого фотона плоскополяризованного излучения с энергией, соответствующей переходу на подуровень с m = 1 или m = -1, может происходить двумя путями в каждом атоме (k — целое число). Для пояснения этого рассмотрим одну из гармоник возбуждающего излучения, резонансную с переходом на один из подуровней (например, m = -1). В силу линейной поляризации эта гармоника могла бы возбудить и переход на второй подуровень (с m=1), но для этого ее энергия мала (полагаем, что $\omega_{21} \gg \gamma$). Поэтому будет иметь место рассеяние фотонов только на одном подуровне. В присутствии же радиочастотного поля дополнительную энергию, необходимую для возбуждения на второй подуровень, атом может получить, поглощая одновременно один фотон рассматриваемой гармоники и один фотон радиочастотного поля $\Omega = \omega_{21}$. В результате оказывается, что оба состояния атома возбуждаются одной и той же оптической гармоникой, т. е. рассеяние оптического фотона может проходить по двум путям, в результате чего имеет место интерференция вероятностей. При этом разность фаз волн, рассеянных по этим путям, задается радиочастотным полем. Так как это поле когерентно, эта разность фаз оказывается одинаковой для всех атомов ансамбля, что позволяет наблюдать модуляцию рассеянного излучения.

Совершенно аналогично фотон с частотой, соответствующей переходу на подуровень с m = +1, может рассеиваться как непосредственно через этот подуровень, так и через подуровень с m = -1 с одновременным стимулированным испусканием радиочастотного фотона, если $\omega_{21} = \Omega$. Рассеяние через два подуровня может происходить и с поглощением или стимулированным излучением нескольких радиочастотных фотонов, т. е. при $\Omega = \omega_{21}/k$. Поскольку радиочастотное поле входит в амплитуду вероятности рассеяния только через одно из возбужденных состояний, очевидно, что зависимость глубины модуляции рассеянного света от амплитуды H_1 должна быть линейной при $\Omega = \omega_{21}$, квадратичной при $\Omega = 1/2\omega_{21}$ и т. д., что и было подтверждено экспериментально.

Область частот Ω (или ω_{21} при $\Omega = \text{const}$), в пределах которой наблюдается переход через два подуровня, задается величиной γ , и наблюдение резонансов в рассеянии света может быть использовано для определения времени жизни возбужденного состояния. Найденное таким путем время жизни возбужденного состояния Cd $\tau = 2.4 \cdot 10^{-6}$ сек хорошо согласуется с известным ранее значением этой величины для кадмия.

Выше предполагалось, что расцепление достаточно велико и $\omega_{21} \gg \gamma$. Если же $\omega_{21} \ll \gamma$ (нулевое расцепление), то рассеяние фотонов с частотой $\omega \approx \omega_{10} \approx \omega_{20}$ возможно одновременно через оба подуровня без участия радиочастотного поля (эффект «пересечения уровней»). Замечательно, что наложение радиочастотного поля и в этом случае приводит к модуляции интенсивности рассеянного света, глубина которой падает с увеличением Ω . Это явление может быть также интерпретировано в рамках представлений об интерференции вероятностей рассеяния, для которой имеются две возможности. Первая соответствует возбуждению атома либо непосредственно оптическим фотоном, либо этим же фотоном с одновременным поглощением одного радиочастотного фотона, вторая — возбуждению атома либо непосредственно оптическим фотоном, либо этим же фотоном с одновременным стимулированным испусканием одного радиочастотного фотона. Той и другой возможности интерференции вероятностей отвечает одновременное испускание двух гармоник, частоты которых отличаются на Ω . Теория явления предсказывает зависимость глубины модуляции рассеянного света от угла наблюдения Φ относительно направления поля H_0 вида $I \sim \cos 2\Phi$, которая и была подтверждена экспериментально.

§ 3. Многофотонные процессы, связанные с интерференционными явлениями в ансамбле невзаимодействующих систем

1. Генерация гармоник в сантиметровом диапазоне. Возможность генерации гармоник в сантиметровом дианазоне



Рис. 21. Экспериментальные зависимости мощности сигнала третьей гармоники на выходе резонатора от мощности возбуждения магнетрона для различных давлений газообразного аммиака.

при многофотонном процессе была впервые показана на примере возбуждения электрического дипольного перехода в молекулах аммиака, соответствующего частоте $\omega_0 =$ *Мги* ⁶⁷⁻⁶⁹. Находящийся $=23\ 870$ равновесии термодинамическом газообразный аммиак заполнял проходной резонатор, обладающий двумя резонансными частотами, отличающимися в 3 раза. Наблюдалась генерация на частоте, близкой к ω₀ резонатора импри возбуждении пульсным магнетроном, работающим на частоте ю, втрое более низкой. Вследствие сдвига уровней исследуемого перехода в аммиаке под действием возбуждающего поля генерируемая частота была смещена на величину порядка 0,1 ω₀, и поэтому резонатор настраивался на частоты 25 560 и 8520 Лгц.

Экспериментальные зависимости мощности третьей гармоники от мощ-

ности возбуждения при различных давлениях аммиака приведены на рис. 21. При максимальной мощности возбуждения $W_{\omega} \sim 1 \kappa em$ выходная мощность была порядка 10—30 мет (теоретически расчеты показывают, что она может быть повышена до нескольких ватт⁶⁷). В области начальных участков графиков, снятых при высоких давлениях, $W_{\omega_0} \sim W_{\omega}^3$, что согласуется с предсказаниями теории. Отклонение от этого закона с возрастанием мощности возбуждения связано с тем, что по мере выравнивания населенностей обоих уровней уменьшается величина поглощаемой, а следовательно, и генерируемой мощности. Можно показать, что в пределе при равенстве заселенностей нижнего и верхнего уровней преобразование частоты вообще не будет иметь места. Отклонение от кубичной зависимости при низких давлениях объясняется неравномерностью возбуждающего поля в резонаторе, что приводит к различным сдвигам частоты в разных точках и изменению в зависимости от мощности излучения части объема резонатора, в которой происходит эффективное преобразование частоты. При больших давлениях этот эффект не сказывается, поскольку ширина линии поглощения становится настолько большой, что рабочий объем от мощности возбуждающего поля практически не зависит.

Большая эффективность преобразования энергии поля частоты ю в третью гармонику (порядка 10⁻³-10⁻⁵) требует специального обсуждения. Вероятность спонтанного испускания фотона в сантиметровом диапазоне при дипольном электрическом переходе имеет величину порядка 10⁻⁷ 1/сек ^{70, 71}, а вероятность безызлучательных переходов, обусловленных соударением молекул при давлении порядка 100 мм Hg порядка 10⁹ 1 /сек. Поэтому казалось бы, что даже при полном поглощении возбуждающего излучения не более 10⁻¹⁶ его энергии может трансформироваться в третью гармонику. В отличие от аммиачного мазера, в котором непосредственно возбуждается частота ω₀, для генерации третьей гармоники необходимо, чтобы нижний уровень был заселен больше, чем верхний. Поэтому усиление на частоте 🛛 за счет стимулированного излучения не может иметь места. Основная причина высокой эффективности преобразования заключается в увеличении вероятности излучательного перехода из возбужденного в нормальное состояние вследствие интерференционных явлений в ансамбле молекул. Как было показано в § 1 этой главы на примере резонансной флуоресценции, полная вероятность рассеяния оказывается пропорциональной N², если все N молекул сосредоточены в объеме, меньшем куба длины волны. Рассматриваемое явление отличается от резонансной флуоресценции только тем, что в процессе возбуждения поглощается не один, а три фотона. Формально это эквивалентно только замене в (45) k_p на 3k_p, что не приводит к изменению вывода об увеличении вероятности элементарного акта рассеяния на ансамбле молекул и сокращения обратной ей величины т в N раз. Под величиной N следует понимать разность чисел молекул в нижнем и верхнем состояниях ΔN , поскольку она определяет процесс генерации третьей гармоники. Кроме того, дополнительное сокращение величины т связано с увеличением плотности состояний поля излучения в резонаторе по сравнению с плотностью этих состояний в свободном пространст-Рассмотрение показывает 70, что это приводит к сокращению т ве. в $Q\lambda^3/8\pi^2 V$ раз, где V и Q — объем и добротность нагруженного резонатора, а λ – длина волны рассеянного излучения. Таким образом,

$$\tau_{a\phi} = \tau \; \frac{8\pi^2 V}{\Delta N Q \lambda^3} \; . \tag{52}$$

Это выражение совпадает с результатом строго теоретического рассморения (см., например, ⁷², формула (7)). Для описываемого опыта $\Lambda N \approx 10^{16}, Q \approx 10^3, \lambda^3 \approx V$ и, следовательно, $\tau_{,\phi} \approx 10^{-17} \tau$, что и объясияет высокую эффективность генерации третьей гармоники в аммиаке.

Обстоятельный анализ возможностей возбуждения второй гармоники сантиметровом диапазоне в двух- и трехуровневых системах с дипольыми магнитными переходами содержится в работе ⁷². Для удвоения астоты в двухуровневой системе необходимо, чтобы частицы обладали остоянным дипольным моментом и имелся избыток их в нижнем энергеческом состоянии. Теория явления предсказывает две возможности зонансного удвоения частоты: во-первых, при частоте возбуждающего эля ω , равной частоте перехода ω_0 , и, во-вторых, при $\omega = \omega_0/2$ (рис. 22). и случаи существенно различаются по зависимости мощности второй рмоники $P_{2\omega}$ от угла Φ между постоянным полем H, задающим частоту перехода ω_0 , и ориентацией поля H_{ω} (все три вектора H, H_{ω} и $H_{2\omega}$ лежат в одной плоскости), возбуждающего генерацию второй гармоники. Если $\omega = \omega_0$, то $P_{2\omega} \sim [\sin \Phi (1 + \cos^2 \Phi)]^2$, а при $\omega = \omega_0 / 2 P_{2\omega} \sim [\sin \Phi \times \cos^2 \Phi]^2$. Максимальные эффективности преобразования при $\Phi = \Phi_{\text{оптим}}$



Рис. 22. Возможные варианты резонансного удвоения частоты в двухуровневой схеме с дипольными магнитными переходами.

будут одного порядка.

Экспериментально исследовалось удвоение частоты на системе подуровней основного состояния свободного радикала дифенилпикрилгидразила (ДФПК). Поликристаллические образны ДФПК располагались в прямоугольном резонаторе с двумя резонансными частотами 9500 и 1900 Мги, помещенном в постоянное магнитное поле Н, определяющее частоту перехода ω_0 ($\omega_0 = \gamma H$, где

 γ — гиромагнитное отношение ДФПГ). В соответствии с теоретическими предсказаниями наблюдались два резонансных режима удвоения частоты: при $H = \omega/\gamma$ (случай *a*) на рис. 22) и при $H = 2\omega/\gamma$ (случай *б*) на рис. 22). Исследование угловой зависимости $P_{2\omega}(\Phi)$ (величина угла Φ изменялась вращением магнита, задающего поле H, в плоскости полей



Рис. 23. Зависимость $(P_{2\omega})^{1/2}$ (в произвольных единицах) от угла Ф между Н и H_{ω} ($H_{\omega} \perp H$, $H_{2\omega} \perp H_{\omega}$) при $H = \omega/\gamma$ (рис. 22, a) и $H = 2\omega/\gamma$ (рис. 22, б). Сплошные кривые — зависимости, предсказываемые теорией, кружки — экспериментальные результаты.

 H_{ω} и $H_{2\omega}$) показало (рис. 23), что экспериментальные зависимости хороп согласуются с теоретическими, а оптимальные эффективности преобраз вания также оказались в соответствии с теорией одного порядка.

Различная угловая зависимость $P_{2\omega}(\Phi)$ при $\omega = \omega_0$ и $\omega = \omega_0$ может быть объяснена различием резонансного порядка поглощени и испускания фотонов в этих двух случаях. Так, если $\omega = \omega_0/2$, рес нансные вклады в составной матричный элемент, определяющий вероя ность возбуждения второй гармоники, дают следующие две последовател ности элементарных актов: а) поглощается фотон с частотой ω — молеку переходит из состояния 1 в 2, поглощается второй фотон с частотой ω — молекула остается в состоянии 2, испускается фотон с частотой ω_0 — молекула возвращается в состояние 1; б) поглощается фотон с частотой ω — молекула остается в состоянии 1, поглощается второй фотон с частотой ω — молекула переходит в состояние 2, испускается фотон с частотой ω_0 — молекула переходит в состояние 2, испускается фотон с частотой ω_0 — молекула возвращается в состояние 1. Согласно (30) составной матричный элемент такого трехфотонного процесса пропорционален (μH_{ω})₁₂($\mu H_{2\omega}$)₂₁[(μH_{ω})₁₁ — (μH_{ω})₂₂] ~ sin $\Phi \cos^2 \Phi$, где

 μ — оператор магнитного дипольного момента. Аналогичное рассмотрение для случая $\omega \approx \omega_0$, когда резонансный вклад дают процессы, начинающиеся с поглощением фотона с частотой ω и перехода молекулы в состояние 2, а остальные последовательности испускания (поглощения) и переходов молекулы могут быть любыми, приводит к зависимости ($P_{2\omega}$)^{1/2} ~ ~ sin Φ (1 + cos² Φ).

72-74 Теоретическое и 72, 75, 76 экспериментальное исследование трехуровневых систем для генерации гармоник и параметрического преобразования частоты показывает, что такие системы при наличии двойного резонанса (две из частот равны двум частотам переходов в трехуровневой системе) более эффективны, чем двухуровневые. Точный расчет 72



Рис. 24. а) Простейшая схема устройства для генерации второй гармоники: *1* — рубиновый лазер; 2 — фильтр на длину волны рубинового лазера; 3 — кристаллическая пластинка из кварца; 4 — фильтр на длину волны второй гармоники; 5 — фотоэлектрический приемник. б) Зависимость интенсивности второй гармопики от угла между направлением лазерного луча и нормалью к поверхности кварцевой пластипки.

дает увеличение эффективности преобразования в (τω)² раз, где τ релаксационная постоянная времени, обратно пропорциональная ширине уровней. Особенностью таких систем является достижение эффектов насыщения при значительно меньших по сравнению с двухуровневыми системами мощностях возбуждения, что ограничивает максимальные мощности выходного излучения в таких системах. Для предотвращения эффекта насыщения оказывается необходимым выбирать системы с возможно меньшими релаксационными постоянными времени τ. В настоящее время ввиду недостаточно полного исследования возможностей трехуровневых систем трудно прийти к каким-либо заключениям относительно возможности использования этих систем на практике ⁷³.

2. Генерация второй гармоники в оптическом диапазоне. Генерация второй гармоники (ГВГ) в оптическом диапазоне впервые наблюдалась при прохождении через кристалл кварца сфокусированного луча рубинового лазера со средней мощностью порядка 10 квт⁷⁷ (рис. 24, а). В проходящем свете было обнаружено излучение с длиной волны $\lambda = 3500$ Å и мощностью порядка 10^{-3} вт. В дальнейшем эти опыты были повторены с рядом других кристаллов (дигидрофосфат калия КДП, дигидрофосфат аммония АДП, титанат бария, серпистый кадмий и др. ⁷⁸⁻⁸¹), а механизм генерации гармоник детально исследован теоретически ⁸²⁻⁹². Почти все кристаллы, используемые для ГВГ, прозрачны как на основной, так и на частоте второй гармоники. ГВГ в таких кристаллах соответствует нерезонансному трехфотонному процессу, в котором поглощаются два фотона падающего излучения и испускается один фотон с удвоенной энергией; рассеивающая система (кристалл) остается при этом в своем основном состоянии. Согласно § 2 гл. I такой трехфотонный процесс в дипольном электрическом приближении может происходить только в кристаллах без центра симметрии.

Особенностью ГВГ в кристаллах является то, что одновременное выполнение законов сохранения энергии и импульса фотонов

$$2\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2, \quad 2\hbar\mathbf{k}_1 = \hbar\mathbf{k}_2 \tag{53}$$

 $(\omega_1 \ \omega_2 - 4$ астоты падающих и генерируемых фотонов, а k_1 и $k_2 - 4$ их волновые векторы) оказывается в общем случае невозможным из-за наличия дисперсии. Поэтому эффективное преобразование энергии во вторую гармонику возможно лишь в ограниченном числе кристаллов (КДП, АДП), в которых законы сохранения энергии и импульса фотонов выполняются при некоторых направлениях распространения возбуждающего излучения. Ниже будет показано, что эти направления характеризуются определенными фазовыми соотношениями между волнами основной и удвоенной частоты. Кроме того, будет рассмотрено влияние собственного поглощения кристалла на ГВГ.

а) Генерация второй гармоники и симметрия кристаллов. Роль симметрии кристаллов в ГВГ наиболее просто можно проиллюстрировать в полуклассической теории этого явления. В этой теории излучение второй гармоники связывается с нелинейностью поляризации *P* (дипольного момента единицы объема), индуцированной падающей световой волной. Зависимость поляризации *P* от электрического поля падающей световой волны может быть записана в виде *)

$$P = \chi E + dE^2 + bE^3 + \dots \tag{54}$$

Здесь χ — обычная линейная оптическая поляризуемость, а d и b — коэффициенты, характеризующие нелинейность оптической поляризуемости. Процесс ГВГ описывается вторым слагаемым (54), которое содержит член, пропорциональный соз $2\omega t$ при изменении поля по гармоническому закону $E = E_1 \sin \omega t$. Обсуждение абсолютных значений коэффициентов d для реальных кристаллов будет проведено выше; заметим здесь только то, что этот коэффициент является столь малым, что только лазерные источники света могут обеспечить напряженность поля E_1 , необходимую для получения детектируемой интенсивности второй гармоники.

В изотропных средах (таких, как стекло) и в кристаллах, обладающих центром симметрии (таких, как кальцит), для которых ГВГ запрещена в дипольном электрическом приближении, коэффициент d столь мал, что даже при использовании лазеров ГВГ не наблюдается. Тем не менее ГВГ в этих кристаллах может быть получена, если к кристаллу приложить постоянное электрическое поле. Возможность этого ясна из рассмотрения рис. 25, на котором схематически представлена зависимость P(E) для кристаллов, обладающих (a) и не обладающих (b) центром симметрии. Необходимый для ГВГ несимметричный относительно началє отсчета P и E вид функции может быть получен, если начало координат будет смещено действием постоянного внешнего поля (пунктирные прямые на рис. 25, a). Этот эффект наблюдался в кальците, когда постоянное

48

^{*)} Это выражение отражает только схематическую зависимость P(E), котора: на самом деле имеет тензорный характер (см. ниже).

электрическое поле напряженностью до 250 кв/см прикладывалось к кристаллу перпендикулярно к направлению распространения луча рубинового лазера ⁹³.

Отсутствие центра симметрии в кристалле, пригодном для эффективного процесса ГВГ, является необходимым условием для того, чтобы кристалл обладал пьезоэлектрическими свойствами. Это объясняет, почему для ГВГ используются в первую очередь пьезоэлектрики. В общем случае зависимость квадра-

тичной оптической поляризации имеет тензорный характер:

$$P_{i}^{(2)} = \sum_{j, k} d_{ijk} E_{j} E_{k}$$
, (55)

и свойства кристалла, существенные для ГВГ, определяются, вообще говоря, 18 независимыми элементами тензора d_{ijk} . Поскольку порядок записи E_j и E_k не имеет физического смысла (на фотонном языке он соответствует порядку поглощения фотонов падающего излучения), коэффициенты d_{ijk}



Рпс. 25. Схематическое представление зависимости поляризации *P* от амплитуды электрического поля световой волны *E*:

 а) для кристаллов, обладающих центром инверсии (кальцит); б) для кристаллов, не обладающих центром инверсии (кварц).

719

могут быть кратко записаны в форме, принятой для пьезоэлектрических кристаллов: значки *j* и *k* заменяются одним значком *m*, пробегающим числа от 1 до 6 $(d_{i1} = d_{i1}, d_{i22} = d_{i2}, d_{i33} = d_{i3}, d_{i23} = d_{i4}, d_{i31} = d_{i5}, d_{i12} = d_{i6})$. Установление формы тензора P_i^2 облегчает то, что, как было показано в ^{77, 78}, у пьезоэлектрических кристаллов она должна совпадать с формой пьезоэлектрического тензора. В частности, для кристаллов КДП и АДП

$$\mathbf{P}_{i}^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\bar{x}} \\ E_{y}^{2} \\ E_{z}^{2} \\ 2E_{y}E_{z} \\ 2E_{x}E_{z} \\ 2E_{x}E_{y} \end{bmatrix},$$
(56)

а для кварца

$$\mathbf{P}_{i}^{(2)} = \begin{bmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{x} \\ E_{y}^{2} \\ E_{z}^{2} \\ 2E_{y}E_{z} \\ 2E_{x}E_{z} \\ 2E_{x}E_{y} \end{bmatrix} .$$
(57)

Іто же касается значений коэффициентов тензора поляризации второго орядка, то они не совпадают со значениями коэффициентов пьезоэлектриэского тензора, поскольку ГВГ в кристаллах имеет электронный мехаизм, а пьезоэффект — понный ⁷⁸. Сначала из термодинамических сообраений ⁹⁴, а затем из общих свойств симметрии тензора поляризации орого порядка для среды, в которой дисперсия и поглощение в области

УФН, т. 85, вып. 1

преобразуемой частоты и ее второй гармоники отсутствуют ⁷⁸, было показано, что должны иметь место дополнительные ограничения для элементов тензора, сводящиеся к тому, что $d_{ijk} = d_{jik}$. Это условие уменьшает число независимых элементов d_{ijk} . В частности, оно приводит к тому, что у кристаллов КДП и АДП $d_{14} = d_{36}$, а у кварца $d_{14} = d_{23} = d_{36}$, но, поскольку вследствие симметрии кварца $d_{36} = 0$, то и $d_{14} = d_{25} = 0$.

Теоретическое обсуждение вопроса о справедливости дополнительного условия симметрии для реальных кристаллов ^{78, 82, 84, 94} показало, что ответ может быть получен только в результате количественных измерений элементов тензора поляризации второго порядка d. На рис. 26 приведена схема эксперимента по проверке дополнительной симметрии в кварце ⁹⁵. Из кристалла кварца вырезана пластинка толщиной 2 мм таким образом, что ось Y лежит в ее плоскости. а оси X (ось симметрии



Рис. 26. Схема экспериментального устройства для исследования влияния симметрии кварца на ГВГ

/ — Рубиновый лазер, 2 — кварцевая пластинка, 3 — призма Глана — Томсона. второго порядка) и Z (оптическая ось симметрии третьего порядка) составляют с ее плоскостью угол 45°. Несфокусированный поляризованный луч лазера падает нормально на пластинку. При этих условиях (57) дает

$$\mathbf{P}_{i}^{(2)} = d_{11} E_{\lambda}^{2} \mathbf{i} - 2 d_{14} E_{x} E_{z} \mathbf{j}.$$
(58)

Анализируя с помощью поляризационного элемента проходящий свет, можно вы-

делить и сравнить вклады во вторую гармонику, связанные с d_{11} и d_{14} . Такое сравнение показало, что $d_{14} \ll d_{11}$ при использовании как рубинового, так и неодимового лазеров. Следовательно, в кварце выполняется дополнительная симметрия и тензор поляризации второго порядка сводится к одному элементу d_{11} .

В дальнейшем были найдены относительные значения отличных от нуля компонент тензора поляризуемости второго порядка кристаллоє КДП (КН₂PO₄), АДП (Н₄H₂PO₄), CdS и BaTiO₃⁸¹. Результаты этиз экспериментов приведены в табл. III, из которой видно, что определяемы требованием дополнительной симметрии равенства $d_{14} = d_{25} = d_{36}$ для АДП и КДП, а также дейтерированных кристаллов, и $d_{15} = d_{31}$ для остальных двух кристаллов выполняются с точностью до погрешносте измерений.

Значения компоненты d_{33} у кристаллов CdS и BaTiO₃ различны причем у первого из них она в 63 раза превышает величину d_{36} для КДГ Это означает, что эффективность ГВГ в кристаллах CdS должна был примерно в 4000 раз больше, чем в КДП. Однако, как будет показан ниже, интерференционные явления в кристаллах КДП и АДП прчводя к обратному соотношению.

Трудность определения абсолютных значений элементов тензо поляризуемости при использовании твердотельных лазеров связа с многомодностью их излучения, которая в настоящее время еще нед статочно изучена. В работе ⁹⁶ с использованием Не — Ne-лазера в прерывного действия была получена для КДП величина d_{36} = $(3 \pm 1) \cdot 10^{-9}$ ед. CGS, пользуясь которой можно найти абсолютные зв чения остальных элементов d, приведенные в табл. III.

б) Интерференционные явления при ГВГ. У личению эффективности ГВГ путем простого наращивания длины пу

Таблица III

Кристаля	Лазер	d	l _k (экспер.), мь	ł _k (вычисл.), ^{ИЖ}
KII ₂ PO ₄	Рубиновый	$d_{36} = 1,00$ $d_{44} = 0,95 \pm 0,06$	18,5 7,3	18,8
KD ₂ PO ₄	»	$d_{36} = 0.75 \pm 0.02$ $d_{36} = 0.75 \pm 0.02$	20,6	
NII4H2PO4	»	$\begin{array}{c} a_{14} = 0.76 \pm 0.04 \\ d_{36} = 0.93 \pm 0.06 \\ 0.00 \pm 0.06 \end{array}$	17,7	18,2
$\mathrm{KH}_2\mathrm{PO}_4$	Неодимовый	$d_{14} = 0.89 \pm 0.04$ $d_{36} = 1.00$	6,7 22,0	22,0
KD ₂ PO ₄	»	$\begin{array}{c} d_{14} = 1,01 \pm 0,05 \\ d_{36} = 0,92 \pm 0,04 \end{array}$	$ 14,6 \\ 21,2 $	$\begin{vmatrix} 15,0\\ - \end{vmatrix}$
NII4H ₉ PO4	»	$d_{14} = 0.91 \pm 0.03 \\ d_{36} = 0.99 \pm 0.06$	15,8 21,0	20,6
CdS	»	$d_{14} = 0,98 \pm 0,05$ $d_{145} = 35 \pm 2$	$ \begin{array}{r} 13,2 \\ 1.8 \end{array} $	13,0 1.9
		$d_{31} = 32 \pm 2$ $d_{32} = 63 \pm 4$	1,7	1,6
$BaTiO_3$	»	$d_{15} = 35 \pm 3$ $d_{15} = 37 \pm 3$	3,1	-
		$d_{33} = 14 \pm 1$	4,1	

Относительные значения элементов тензора полиризуемости второго порядка *d* п длина когерентности *l_k* (величина *d*₃₆ для КДП принята равной единице) для некоторых кристаллов

света в прозрачном кристалле препятствует дисперсия излучения. Для выяснения роли последней рассмотрим плоскую волну основного излучения, распространяющуюся через бесконечную в двух направлениях пластинку кристалла толщиной *l* (рис. 27, *a*) ⁷⁸. Найдем выражение для



Рис. 27. а) Схематическое представление генерации второй гармоники в плоской кристаллической пластинке с бесконечными поперечными размерами. б) Зависимость интенсивности второй гармоники в КДП от угла d0 между направлением сипхронизма и луча Не — Ne-лазера для l = 1,23 см.

интенсивности излучения второй гармоники на задней поверхности пластинки, создаваемого компонентой квадратичной поляризации. Отвлекаясь от несущественной для данного рассмотрения тензорной связи P и E, используем соотношение (54). Если электрическое поле первичной световой волны $E = E_1 \cos (\omega_1 t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r})$, то составляющая квадратичной поляризации

$$P^{(2)}(2\omega_{1}) = \frac{d}{2} E_{1}^{2} \cos\left(2\omega_{1}t - 2\mathbf{k}_{1}\mathbf{r}\right).$$
(59)

Следовательно, пространственное распределение поляризации в каждый момент дается соs 2k₁r, тогда как пространственное распределение второй

гармоники излучения внутри кристалла дается $\cos k_2 r$. При $2k_1 \neq k_2$ разность фаз между второй гармоникой излучения и гармоникой квадратичной поляризации непрерывно изменяется. Следовательно, непрерывно изменяется и разность фаз между гармониками излучения, создаваемыми квадратичной поляризацией в различных областях кристалла.

На задней поверхности кристаллической пластинки, т. е. при x = l, поле излучения, создаваемое квадратичной поляризацией слоя dx, будет $dE_2 \sim dx \cos \left[2\omega_1 t_1 - 2k_1 x_1 + \omega_2 (t - t_1) - k_2 (x - x_1)\right]_{x=l} =$ $= dx \cos \left[\omega_2 t - 2k_1 x_1 - k_2 (l - x_1)\right].$ (60)

Следовательно, полное поле волны с частотой $2\omega_1 = \omega_2$ есть

$$\int_{0}^{1} dE_{2} \sim \frac{\sin l (2k_{1} - k_{2})/2}{2 k_{1} - k_{2}} \cos (2\omega_{1}t + lk_{1} + lk_{2}/2),$$

и интенсивность второй гармоники излучения

$$I_2 \sim \frac{\sin^2 l \, (2k_1 - k_2)/2}{(2k_1 - k_2)^2} \sim \frac{\sin^2 (n_1 - n_2) \, l \omega/c}{(n_1 - n_2)^2} \,. \tag{61}$$

В отсутствие дисперсии, $n_1 = n_2$, интенсивность второй гармоники нарастает пропорционально квадрату толщины пластинки *l*. Если же $n_1 \neq n_2$, то $I_2 = I_2$ (*l*) имеет осциллирующий характер; период осцилляций

$$l_k = \frac{\lambda \left(n_1 - n_2\right)}{2} , \qquad (62)$$

где λ — длину волны излучения основной частоты в свободном пространстве — принято называть длиной когерентности ⁸⁶. Максимальная интенсивность излучения второй гармоники получается при $l = (2q + 1)l_k/2$, где q — целое число. У типичных кристаллов, используемых для ГВГ, длины когерентности порядка $10^{-3} \div 10^{-4}$ см (см. табл. II).

Выражение (61) совпадает с соотношением (49) для интенсивности элементарного акта рассеяния на N одинаковых центрах, расположенных на равном расстоянии друг от друга на длине l, полученным из квантовых представлений. Как уже говорилось выше, в основе интерференционных явлений лежит интерференция вероятностей элементарного акта рассеяния на ансамбле рассеивающих центров, в результате которой результирующая интенсивность рассеяния на N центрах не равна сумме интенсивностей рассеяния на каждом из N центров.

Экспериментально появление максимумов и минимумов интенсивности второй гармоники в зависимости от длины кристалла впервые было обнаружено при ГВГ в кварце 97. Изменение длины l в схеме, аналогичной изображенной на рис. 24, а, осуществлялось вращением кристаллической пластинки вокруг оси, перпендикулярной к направлению распространения света. Наблюдавшаяся при этом зависимость интенсивности второй гармоники от угла падения луча показана на рис. 24, б. Угловые расстояния между максимумами согласуются с величинами, даваемыми выражением (61). В некоторых одноосных кристаллах условие $n_1 = n_2$ (условие синхронизма) может быть выполнено для волн с основной и удвоенной частотами различной поляризации, что позволяет резко повысить эффективность ГВГ. На рис. 28, а в схематическом виде показана зависимость показателей преломления обыкновенного nº и необыкновенного пе лучей в кристалле КДП от направления для основной частоты рубинового лазера $(n^{\circ} п n'_{1})$ и для частоты второй гармоники $(n^{\circ}_{2} n n'_{2})$. Фазовая скорость обыкновенного луча одинакова для всех направлений, а необыкновенного луча зависит от направления его распространения и

совпадает с фазовой скоростью обыкновенного луча той же частоты, только при распространении вдоль оптической оси (ось z на рис. 28, a). Вместе с тем имеются направления распространения, составляющие угол θ_c с оптической осью, для которых показатель преломления обыкновенного луча с основной частотой n_1^o равен показателю преломления не обыкновенного луча с удвоенной частотой n_2^e . Этот угол «синхронизма» в кристалле КДП для излучения рубинового лазера равен примерно 50°. Увеличение на несколько порядков интенсивности второй



Рис. 28. а) Поверхности показателей преломления кристалла КДП. Индексы 1 и 2 относятся к основной и второй гармонике рубинового лазера соответственно. Индексы о и е относятся к обыкновенному и необыкновенному лучам соответственно. б) Зависимость интенсивности второй гармоники в КДП от направления. Максимальная интенсивность наблюдается при $\theta = \theta_c = 52^\circ \pm 2^\circ$, $\varphi = 45^\circ$. Угол расходимости луча лазера равен $\pm 1/4^\circ$. АОВ — дуга на поверхности показателя преломления обыкновенного луча второй гармоники.

гармоники при распространении излучения в направлении угла синхронизма впервые было экспериментально продемонстрировано в ^{97, 98}. Зависимость эффективности ГВГ от угла θ весьма резкая, и при отклонении распространения луча от направления сипхронизма на доли градуса интенсивность второй гармоники падает вдвое (рис. 28, б). Наблюдается слабая зависимость эффективности ГВГ и от азимутального угла φ (угол между направлением распространения излучения и плоскостью xOz). Эта зависимость связана со свойствами симметрии тензора квадратичной поляризации так, что составляющая тензора, определяющая ГВГ, оказывается пропорциональной величине $E_x E_y \sim \sin \varphi \cos \varphi$.

Количественная проверка угловых зависпмостей эффективности ГВГ была выполнена в ⁹⁶ с использованием Не — Ne-лазера ($\lambda = 1,1526 \ ms$). Экспериментальные точки (рис. 27, б) хорошо ложатся на теоретическую кривую. В одномодном режиме работы газового лазера была определена абсолютная величина коэффициента нелинейной поляризуемости КДП: $d_{36} = (3 \pm 1) \cdot 10^{-9}$ ед. CGS. Вследствие малой мощности газового лазера ($1,5 \cdot 10^{-3} \ sm$) эффективность преобразования была малой (мощность второй гармоники была порядка $8 \cdot 10^{-14} \ sm$). С теоретической точки зрения интересно отметить, что в направлении точного синхронизма вся энергия основной гармоники может быть преобразована во вторую гармонику ^{79, 83}.

в) Влияние собственного поглощения кристалла на эффективность ГВГ. Классическое рассмотрение с использованием нелинейного гармонического осциллятора как модели электронного движения в кристалле предсказывает резкое возрастание интенсивности второй гармоники с приближением ее частоты к краю собственной полосы поглощения кристалла ^{78, 82}. С другой стороны, квантовомеханическое рассмотрение с учетом структуры полос поглощения кристаллов показывает, что резкого увеличения мощности второй гармоники в этом случае не должно быть ⁸⁴. Случай, когда частота второй гармоники попадает в полосу поглощения кристалла, теоретически не рассматривался; считалось, что при этом большое поглощение не позволит получить заметное излучение на удвоенной частоте.

Для экспериментального исследования влияния собственного поглощения кристалла на эффективность ГВГ было использовано температурное смещение границы собственного поглощения кристалла CdS⁸¹. При комнатной температуре она лежит около 2,48 *эв* и на 0,14 *эв* превышает энергию кванта удвоенной частоты излучения неодимового лазера $\hbar\omega_2$. Повышением же температуры примерно до 235° С край полосы поглощения может быть смещен до совпадения с величиной $\hbar\omega_2$. Измерения интенсивности второй гармоники как функции температуры в диапазоне 25— 300° С показали, что эффективность ГВГ остается практически постоянной и никакого возрастания ее около 235° С не наблюдается.

Исследование ГВГ в условиях, когда вторая гармоника попадает в полосу собственного поглощения кристалла, было проведено с использованием рубинового лазера в CdS и BaTiO₃, а также неодимового лазера в GaAs⁸¹. Было показано, что поглощение не препятствует ГВГ, а ее эффективность в случае кристаллов CdS и BaTiO₃ сравнима с эффективностью преобразования луча рубинового лазера в кристалле КДП, распространяющегося перпендикулярно к плоскости {110}. Значения полученных в работе коэффициентов тензора *d* приведены в табл. III.

Возможность относительно эффективной генерации гармоники в кристалле, даже если ее частота попадает в собственную полосу поглощения, качественно может быть понята, если принять во внимание, что длина когерентности в этих кристаллах порядка 10^{-4} см. Поэтому в генерации второй гармоники эффективно участвует лишь последний слой кристалла, в котором поглощение второй гармоники остается малым.

3. Некоторые явления в комбинационном рассеянии (КР) излучения лазеров. а) Экспериментальное определение сечений комбинационного рассеяния. Лазеры, благодаря узости спектра их излучения и его высокой интенсивности и направленности, представляют большой интерес для возбуждения спектров комбинационного рассеяния. Специальное рассмотрение показало, что лазеры имеют несомненные преимущества перед такими традиционными источниками излучения, как, например, ртутная лампа, при возбуждении спектров кристаллических образцов малого размера и газов, а также в ряде других случаев 122-125. Применение рубинового лазера позволило впервые определить абсолютные значения сечения КР некоторых линий бензола, нитробензола и толуола 126. Схема применявшейся для этого экспериментальной установки приведена на рис. 29. Излучение рубинового лазера в зависимости от положения поляризатора могло быть поляризовано параллельно или перпендикулярно плоскости, содержащей возбуждающий и рассеянный лучи (плоскости рассеяния). Фотоприемниками служили калиброванные ФЭУ. В табл. IV приведены измеренные максимальные значения сечений КР, отнесенные к единичному интервалу длин волн линии КР, единице объема рассеивающего материала и единичному телесному углу, в котором происходит рассеяние. Величина сечения КР зависит от положения плоскости поляризации падающего излучения по отношению к направлению наблюдения. В третьей колонке табл. IV приведено отношение

Таблица IV

сечений КР при плоскости поляризации, параллельной (σ_{||}) и перпендикулярной (σ_⊥) направлению наблюдения.

б) Стимулированное комбинационное рассеяние. Применение лазеров позволило наблюдать некоторые новые явления в КР, представляющие значительный принципиальный интерес. К их числу относится стимулирован-КP, впервые ное наблюдавшееся при исследовании рубинового лазера с модуляцией добротности, когда в качестве модулятора испольячейка Керра зовалась С Измеренные значения сечения комбинационного рассеяния

Линия комбина- ционного рассеяния, см-1	Полная ши- рина линии комбинацион- ного рассея- ния на уров- не 0,5 от мак- симального значения, см-1	Поляриза- ционное отношение σ∥∕σ⊥	σ ₁ , _{c_M-2}
Нитробензол: 1345	$ \begin{array}{r} & 11 \pm 0,4 \\ & 3,1 \\ & 15,7 \\ & 2,7 \\ & 3,2 \end{array} $	0,22	2,3
Бензол: 991,6		0,06	3,9
Бензол: 1479		0,7	0,13
Толуол: 1402		0,06	1,1
Толуол: 1212		0,12	0,24

нитробензолом, помещенная в резонатор ¹²⁷. Было найдено, что в этих условиях, кроме стимулированного излучения с длиной волны 6940 Å, наблюдается дополнительное интенсивное излучение с $\lambda = 7670$ A. Позднее это же явление наблюдалось при помещении кюветы с нитробензолом внутрь интерферометра лазера с модуляцией добротности



Рис. 29. Экспериментальное устройство для измерения абсолютных значений сечения комбинационного рассеяния.

1 — Рубиновый лазер; 2 — поляризатор; 3 — конденсирующая линза; 4 — кювета с исследуемой жидкостью; 5 — детектор возбуждающего излучения; 6 — собирающая линза; 7 — фильтр, не пропускающий лазерное излучение; 8 — спектрограф; 9 — входная щель спектрографа; 10 — выходная щель спектрографа; 11 — детектор рассеянного излучения.

с помощью кристалла КДП. Было установлено, что дополнительная эмиссия обнаруживает ряд характерных свойств стимулированного излучения: наблюдается резкий порог ее возникновения как при изменении мощности рубинового лазера, так и длины кюветы с жидкостью; она обладает резкой направленностью (угол расходимости порядка 1 мрад), и ширина линии излучения сужается с увеличением мощности луча лазера. В последующих работах дополнительная эмиссия была получена во многих органических и неорганических жидкостях ¹²⁸⁻¹³⁰, а также в кристаллах ^{133, 134} и газах ¹³⁵, активных к КР. При этом оказалось, что смещения частот линий дополнительного излучения соответствовали табулированным смещениям наиболее интенсивных линий КР исследуемого вещества.

Все эти факторы, а также отсутствие резонансного поглощения излучения рубинового лазера в исследуемых веществах (для большинства из них коэффициент поглощения порядка 10^{-3} с m^{-1}) указывают на то, что возникающая дополнительная эмиссия представляет собой стимулированное комбинационное рассеяние.

Рассмотрение механизма стимулированного КР на основе квантовой и полуклассической теорий многофотонных процессов дано в ¹³⁶⁻¹⁴⁵. В квантовой теории КР рассматривается как двухфотонный процесс рассеяния, состоящий в поглощении одного фотона возбуждающего излучения $\hbar\omega_0$ и испускания фотона $\hbar\omega_{-1}$. Разность энергий $\hbar(\omega_0 - \omega_{-1}) = = \hbar\omega_r$ компенсируется переходом рассеивающей системы в возбужденное



Рис. 30. Экспериментальное устройство для наблюдения комбинационного рассеяния лазерного излучения.

1 — 3 — Вращающаяся призма, рубиновый стержень с осветителем и полупрозрачное отражающее зеркало лазера с модулированной добротностью, 4 — ячейка с активным к комбинационному рассеянию веществом; 5 — диффузный рассеиватель; 6 — спектрограф.

состояние. Вероятность в единицу времени такого процесса, равная скорости эмиссии рассеянных фотонов dN_{-1}/dt , определяется формулой (29) и имеет вид

$$\frac{dN_{-1}}{dt} = \frac{2\pi}{h} |K_{mn}^{(2)}|^2 \varrho_n \Delta N.$$
(63)

Здесь ΔN — разность населенностей начального (*m*) и конечного (*n*) состояний рассеивающей системы, $\varrho_n = 2/\pi h \Delta \omega_r$ — плотность конечных состояний (Δω_r — ширина линии КР) и $K_{mn}^{(2)}$ — составной матричный элемент второго порядка, определяемый соотношением (30). Если в начальном состоянии в определенной моде лазера имеется N₀ фотонов с частотой ω₀, а в некоторой моде рассеянного излучения N₋₁ фотонов с частотой ω_{-1} , то $|K_{mn}^{(2)}|^2 \sim N_0(1+N_{-1})$. При $N_{-1} = 0$ (отсутствие фотонов в рассматриваемой моде рассеянного излучения) $dN_{-1}/dt \sim N_0$ и формула (63) описывает процесс обычного («спонтанного») КР. Если $N_{-1} \neq 0$, то вероятность поступления фотонов в моду с частотой *ω*₋₁ складывается из вероятности спонтанной эмиссии и вероятности стимулированной эмиссии. Последняя равна числу фотонов в рассматриваемой моде, умноженной на вероятность спонтанной эмиссии. Подобно стимулированной флуоресценции в лазерах, стимулированная эмиссия при КР может приводить к усилению рассеянного излучения, а затем и к генерации, когда это усиление превосходит потери в резонаторе, настроенном на частоту ω_{-1} .

многофотонные процессы

Существенное отличие стимулированного КР от стимулированной эмпссии в лазерах состоит в том, что при КР не требуется создания инверсии заселенностей состояний рассеивающей системы. Более того, для стимулированного КР на частоте ω_{-1} необходимо $\Delta N = N_m - N_n > 0$, а коэффициент усиления ($\alpha_{-1} \sim dN_{-1}/dt$) пропорционален $\Delta N = N_m - N_n$. Условие $N_m > N_n$ выполняется при термодинамическом равновесии и практически не нарушается в процессе КР. Последнее связано с тем, что даже в наиболее интенсивных гигантских импульсах лазеров поток фотонов не превышает $3 \cdot 10^{18}$ через 1 см², так что, например, в жидкостях менее чем одна из 10^4 молекул переходит из начального состояния.

Режим стимулированной эмиссии КР при термодинамическом равновесии достигается в системах с очень малым сечением КР по сравнению с сечением резонансной флуоресценции, поскольку КР является нерезонансным процессом. Теоретически рассчитать сечения КР в настоящее время не представляется возможным. В ^{136, 137} была построена феноменологическая теория стимулированного КР, основанная на сечениях КР, определенных экспериментально (см. табл. 1V). Оценить пороговую интенсивность падающего излучения, необходимую для достижения режима генерации, можно, исходя из соотношения $\alpha_{-1} \cdot 2l > \alpha_{n}$, где α_{-1} — коэффициент усиления на частоте ω_{-1} , а α_{n} — коэффициент потерь в моде ω_{-1} при полном циклическом прохождении фотона в резонаторе. Это соотношение означает, что усиление на двух прохождениях кюветы с исследуемым веществом длиной l должно превышать полные потери α_{n} . Максимальный коэффициент α_{-1} связан с максимальным сечением КР σ_{\perp} следующим образом ¹³⁷:

$$\alpha_{-1} = \frac{I_0 \sigma_1 \lambda_{-1}^4}{n_{-1}c} , \qquad (64)$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения в фотонах на 1 см² в 1 сек, λ_{-1} — длина волны излучения КР в сантиметрах, с — скорость света, n_{-1} — показатель преломления исследуемого вещества на длине волны λ_{-1} .

Оценка требуемой интенсивности для нитробензола ($\sigma_1 = 2.3 \ cm^{-2}$) при коэффициенте потерь $\alpha_n = 0.5$ и длине $l = 5 \ cm$ дает $I_0 > 10 \ Mem/cm^2$, что согласуется с экспериментальными данными ^{128, 137}. Теоретическая оценка получающегося при этом сужения линии (для 1% преобразования энергии в линию KP) дает ¹³⁷ уменьшение ширины линии до значения 0,14 от ее начального значения 11 cm^{-1} , т. е. до $\sim 1.5 \ cm^{-1}$, что также находится в соответствии с экспериментальными данными. Максимальная эффективность преобразования около 30% получена в настоящее время в интробензоле.

Совокупность полученных к настоящему времени результатов в исследовании этого явления не оставляет сомнений в наличии механизма стимулированного КР, хотя некоторые детали этого процесса еще не ясны. В частности. неясно, почему не удается достичь режима генерации во многих жидкостях, обладающих весьма интенсивными линиями обычного КР.

в) Стимулирование когерентных молекулярных колебаний при КР лазерного излучения. Интенсивное исследование стимулированного КР привело к открытию некоторых явлений, которые не могли быть интерпретированы в рамках не только обычного «спонтанного», но и стимулированного КР. К их числу относятся следующие:

1. Уже в первых экспериментах по стимулированному КР наблюдались линии, сдвинутые относительно частоты излучения рубинового лазера не только на частоты молекулярных колебаний ω_r , но и на кратные частоты $2\omega_r$, $3\omega_r$ и т. д. (обертоны). Измерения положения линий в спектрах КР жидкого кислорода, азота и других веществ с помощью приборов с высокой разрешающей силой показало, что их появление не может быть отнесено за счет ангармоничности молекулярных колебаний. Далее, линии на кратных частотах возникают при том же пороговом значении мощности первичного пучка, что и линия с основной частотой ω_r . С увеличением же мощности возбуждающего пучка выше пороговой интенсивности кратных линий быстро нарастают и достигают значений, близких к интенсивности основной линии рассеянного излучения. В обычных же спектрах КР достаточно хорошо выполняется правило отбора, запрещающее в первом приближении появление обертонов, и их интенсивность обычно по крайней мере на два порядка меньше интенсивности основной линии.

2. При исследовании КР излучения большой плотности в веществах, помещенных вне резонатора лазера, наблюдалось возникновение интенсивного когерентного излучения на частотах, не только меньших, но и больших частоты ω_0 дазера (антистоксово излучение). Различным антистоксовым частотам соответствуют различные углы распространения по отношению к направлению первичного луча, так что в сечениях, перпендикулярных к последнему, наблюдаются кольца когерентного излучения, цвет которых изменялся от желтого к голубому. Дальнейшее интенсивное изучение антистоксова излучения в жидкостях¹³¹, кристаллах ^{133, 134} и газах ¹³⁵ показало, что оно возникает при тех же плотностях первичного пучка, что и стоксово, но не наблюдается, если активное к КР вещество помещается в резонатор лазера с плоскими зеркалами. Смещение линий оказалось точно кратным частоте основного колебания ω_r , их интенсивность близка к интенсивности соответствующих стоксовых линий, а сужение примерно на порядок больше сужения последних. Антистоксово излучение наблюдалось даже в тех веществах, в которых оно в обычном спектре КР отсутствует. Последнее обстоятельство указывает на то, что оно не может быть связано с рассеянием лазерного излучения молекулами, находящимися при термодинамическом равновесии в возбужденных колебательных состояниях: v = 1, 2, ...

3. Интересные явления наблюдались при КР излучения лазера в двух жидкостях — бензоле и дисульфате углерода, когда они были смешаны в отношении 1 : 1 и помещались раздельно в двух кюветах одна за другой на пути луча ¹³¹. В первом случае, кроме линий, сдвинутых на частоты ω_r основных колебаний и их гармоник обеих жидкостей (из которых более интенсивными были линии бензола), обнаруживалось много дополнительных линий. Они были сдвинуты на частоты, равные сумме и разности колебательных частот, соответствующих рассеянию в каждой жидкости в отдельности. Во втором случае дополнительные линии не обнаруживались вовсе, хотя их можно было бы ожидать как результат рассеяния во второй кювете гармоник, возникающих в первой. Независимо от порядка помещения жидкостей более интенсивными были линии спектра рассеяния в дисульфате углерода.

Хотя в настоящее время не существует единой теории, описывающей все новые явления в КР, многие из них могут быть поняты на основании представлений о возбуждении интенсивным лучом лазера когерентных молекулярных колсбаний ¹⁴⁰. Обычно КР рассматривается как некогерентный процесс, в котором фазы колебаний различных молекул распределены случайным образом. Однако в ¹⁴⁰ было указано, что стимулированное КР, дающее излучение на основной стоксовой частоте $\omega_0 - \omega_r$, может привести к установлению определенных фазовых соотношений колебаний различных молекул. Такие когерентные колебания ансамбля молекул могут модулировать первоначальное излучение (с частотой ω₀) и излучение стимулированного КР (с частотой ω₀— ω_r), вызывая появление стоксовых и антистоксовых линий многих порядков.

Количественная теория этих процессов основана на рассмотрении поведения молекулы, представляемой как гармонический осциллятор с резонансной частотой ω_r , находящийся в электрическом поле E, содержащем несколько гармонических составляющих с определенными фазовыми соотношениями. Поведение молекулы описывается уравнением вида

$$\frac{d^2}{dt^2}x + R \frac{d}{dt}x + \omega_r^2 x = F, \qquad (65)$$

в котором x — колебательная координата, а F — вынуждающая сила. Последняя в полуклассической трактовке представляет собой силу взаимодействия поля и индуцированного в молекуле дипольного момента $\mu_1 = \alpha E (\alpha$ — поляризуемость, рассматриваемая для простоты как изотропная) и равна взятой с обратным знаком производной по колебательной координате от энергии поляризации диполя в электрическом поле. При изотропной поляризуемости эта энергия $U = -\alpha E^2/2$, и поэтому

$$F=\frac{1}{2}(d\alpha/dx)E^2.$$

Если электрическое поле содержит две гармонические составляющие:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \left(\mathbf{\omega}_0 t - \mathbf{k}_0 \mathbf{r} \right) + E' \cos \left(\mathbf{\omega}' t - \mathbf{k' r} + \Phi' \right),$$

где г — радиус-вектор положения молекулы, то вынуждающая сила F имеет составляющую, осциллирующую с разностной частотой $\omega_0 - \omega'$. Если эта частота в резонансе с собственной частотой колебаний молекулы ω_r , то происходит резонансная раскачка последних. Решение (65) дает при резонансе

$$x = \frac{1}{2} \frac{d\alpha}{dx} \frac{(\mathbf{E}_0 \mathbf{E}')}{R(\omega_0 - \omega')} \sin \left[(\omega_0 - \omega') t - (\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}') \mathbf{r} - \Phi' \right].$$

Такое вынужденное колебание молекулы приводит к возникновению компоненты дипольного момента

$$\mu = x \, \frac{d\alpha}{dx} \, \mathrm{E},$$

скорость обмена энергией которого с гармоникой поля Е' на частоте ω'

$$P' = -\left\langle \left(\frac{d\mathbf{\mu}}{dt}\right) \mathbf{E}' \right\rangle = \frac{1}{8R} \left(\frac{da}{dx}\right)^2 \frac{\omega'}{\omega_0 - \omega'} (\mathbf{E}_0 \mathbf{E}')^2 \tag{66}$$

и определяет мощность излучения, испускаемого или поглощаемого молекулой на частоте ω' . Для стоксовой компоненты излучения $\omega' = = \omega_0 - \omega_r$ величина P' > 0 и поле E' усиливается, тогда как для антистоксовой компоненты $\omega' = \omega_0 + \omega_r$ поле E' ослабляется.

Усиление антистоксовой компоненты может быть получено, если поле излучения представлено тремя гармониками вида

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos\left(\omega_0 t - \mathbf{k}_0 \mathbf{r}\right) + \mathbf{E}_{-1} \cos\left[\left(\omega_0 - \omega_r\right) t - \mathbf{k}_{-1} \mathbf{r} + \Phi_{-1}\right] + \mathbf{E}_1 \cos\left[\left(\omega_0 + \omega_r\right) t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r} + \Phi_1\right]. \quad (67)$$

Аналогичное приведенному выше рассмотрение показывает, что

$$x = \frac{1}{2R\omega_{r}} \left(\frac{aa}{dx}\right) \{(\mathbf{E}_{0}\mathbf{E}_{-1}) \sin [\omega_{r}t - (\mathbf{k}_{0} - \mathbf{k}_{-1})\mathbf{r} - \Phi_{-1}] + (\mathbf{E}_{0}\mathbf{E}_{1}) \sin [\omega_{r}t + (\mathbf{k}_{0} - \mathbf{k}_{1})\mathbf{r} + \Phi_{1}\}, \quad (68)$$

$$P_{-1} = \frac{\omega_{0} - \omega_{r}}{8R\omega_{r}} \left(\frac{da}{dx}\right)^{2} \{(\mathbf{E}_{0}\mathbf{E}_{-1})^{2} + (\mathbf{E}_{0}\mathbf{E}_{1})(\mathbf{E}_{0}\mathbf{E}_{-1})\cos [(2\mathbf{k}_{0} - \mathbf{k}_{1} - \mathbf{k}_{-1})\mathbf{r} + \Phi_{1} + \Phi_{-1}]\},$$

$$P_{1} = \frac{\omega_{0} + \omega_{r}}{2R\omega_{r}} \left(\frac{da}{dx}\right)^{2} \{-(\mathbf{E}_{0}\mathbf{E}_{1})^{2} - (\mathbf{E}_{0}\mathbf{E}_{1})^{2} - (\mathbf{E$$

$$= \frac{1}{8R\omega_{r}} \left(\frac{1}{dx} \right) \left\{ - (\mathbf{E}_{0}\mathbf{E}_{1})^{2} - (\mathbf{E}_{0}\mathbf{E}_{1}) (\mathbf{E}_{0}\mathbf{E}_{-1}) \cos \left[(2\mathbf{k}_{0} - \mathbf{k}_{1} - \mathbf{k}_{-1}) \mathbf{r} + \Phi_{1} + \Phi_{-1} \right] \right\}.$$

Если $E_{-i} > E_i$, то усиливаться может не только стоксова компонента, но и антистоксова. Непрерывное усиление антистоксовой компоненты по всему объему, занимаемому ансамблем молекул, будет, только если выполнено условие синхронизма

$$2\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_{-1} - \mathbf{k}_1 = 0 \tag{70}$$

и соз ($\Phi_1 + \Phi_{-1}$) < 0. Таким образом, отсутствие случайного распределения фаз полей E_1 и E_{-1} необходимо для возможности усиления антисток-совой компоненты.

Максимальное усиление антистоксовой компоненты E_1 имеет место, если $\Phi_1 + \Phi_{-1} = \pi$, т. е. в случае, когда поля E_1 и E_{-1} вынуждают молекулу колебаться в противоположной фазе: $x \sim (E_{-1} - E_1)$.

На самом деле первой возникает стоксова компонента E_{-1} , т. е. условие $E_{-1} > E_1$ выполняется. В первом приближении испускание стоксовой компоненты происходит диффузно и ее интенсивность пропорциональна $(E_0E_{-1})^2$.

Дополнительная угловая зависимость связана с геометрией кюветы, определяющей различие в длине пути луча, на котором может возникнуть усиление. Поскольку как генерируемая в стоксовой компоненте мощность, так и потери пропорциональны E_{-1}^2 , имеется порог генерации E_{-1} в любом направлении, что согласуется с экспериментом.

Антистоксово излучение может усиливаться только в направлениях, определяемых условнем синхронизма (70), которому удовлетворяют направления, составляющие определенные углы с направлением луча лазера ¹⁴⁰. Невозможность нарастания антистоксова излучения, когда кювета находится внутри интерферометра с плоскими зеркалами, связана с тем, что дисперсия препятствует выполнению условия синхронизма при распространении волн E_0 и E_{-1} в параллельных направлениях кратных стоксовых и антистоксовых комнонент Е. Количественная проверка пространственного распределения в кальците ¹³⁴ и некоторые эксперименты по наблюдению пространственного распределения этих компонент в толуоле и бензоле ¹⁴⁴ дают основание считать, что рассматриваемый механизм КР действительно имеет место *).

Соотношение (69) позволяет понять отсутствие дополнительного порога возникновения для основной антистоксовой компоненты (и, как можно показать, для стоксовых и антистоксовых компонент более высоких порядков ¹⁴⁰). Действительно, усиление мощности антистоксовой компоненты пропорционально E_1 , тогда как потери пропорциональны E_1^2 . Поэтому при $E_1 \rightarrow 0$ усиление будет падать медленнее, чем потери, и при некотором E_1 станет превышать потери.

^{*)} Аномалия в пространственном распределении КР наблюдалась в нитробензоле ¹³², ¹⁴⁵. Ее причины в настоящее время недостаточно ясны.

Пользуясь (69), можно показать, что если в начале поля $E_{-1} =$ $= E_{-1}(0)$ и $E_1 = 0$, то нарастание волн на пути *l* в пренебрежении их поглощением в веществе будет иметь вид

$$E_{-1}(l) = E_{-1}(0) [1 + \alpha_{-1}l/2], E_{1}(l) = E_{-1}(0) \alpha_{-1}l/2.$$
(71)

При $\alpha_{-1}l/2 \gg 1$ величина E_1 становится соизмеримой с E_{-1} . Это объясняет рассматриваемой теорией обнаруженную экспериментально генерацию стоксовых и антистоксовых компонент почти равной интенсивности.

Наконец, рассматриваемая теория позволяет объяснить механизм усиления линий КР бензола и появление дополнительных линий при смешивании его с дисульфатом углерода. Если поляризуемости двух молекул α, и α, то энергия их взаимодействия приблизительно равна энергии взаимодействия двух диполей с индуцированными моментами: $(2\alpha_1\alpha_2/d^3)E^2$, где d — расстояние между молекулами. Такое взаимодействие приводит к появлению дополнительной силы, вынуждающей колебания молекул (например, для молекулы 2 эта сила имеет вид $2\alpha_1/d^3(d\alpha_2/dx)E^2$). Эта дополнительная сила и сила F, одинаковым образом зависящие от электрического поля E, складываются, причем при $4\alpha_1 > d^3$ дополнительная сила преобладает. Чем больше поляризуемость а₁, тем больше дополнительная сила. Именно поэтому наблюдается увеличение интенсивности линии КР бензола при добавлении к нему сильно поляризующихся молекул CS₂. Очевидно, что, так как дополнительная сила пропорциональна величине $\alpha_1(d\alpha_2/dx)$, возможно возникновение линий, являющихся комбинацией колебательных линий молекул обоих типов, что и наблюдается экспериментально.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London) A114, 143, 710 (1927).
- 2. M. Goeppert Mayer, Ann. d. Phys. 9, 273 (1931).

- M. Goeppert-Mayer, Ann. d. Phys. 9, 273 (1931).
 A. И. Френкель, Волновая механика, М., Пізд-во АН СССР, 1933.
 A. С. Давыдов, Квантовая механика, М., Физматгиз, 1963.
 P. Фейнман, Квантовая электродинамика, Пізд-во «Мир», 1964.
 O. B. Константинов, В. И. Перель, ЖЭТФ 39, 197 (1960).
 L. Mandel, E. Wolf, Phys. Rev. Letts 10, 276 (1963).
 M. Born, E. Wolf, Principles of Optics, Lnd., 1959, стр. 501.
 L. Mandel, Proc. Phys. Soc. 8, 1104 (1963).
 J. N. Dodd, G. W. Series, Proc. Roy. Soc. 263, 353 (1961).
 O. B. Константинов, В. И. Перель, ЖЭТФ 45, 279 (1963).
 C. Соhen-Типпоиd ji, Thesis (Paris, 1962); Ann. phys. (Paris) 7, 423 (1962) (1962).

- (1962).
 13. В. С. Пугачев, Теория случайных функций, М., Физматгиз, 1960, стр. 127.
 14. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, М., П., Гостехиздат, 1956.
 15. R. Lennuier, J. chim. phys. 46, 74 (1949); Ann. phys. 2, 233 (1947).
 16. В. И. Григорьев, Вестн. МГУ, сер. матем., № 6, 71 (1958).
 17. V. Weisskopf, Ann. d. Phys. 9, 23 (1931).
 18. V. Hughes, L. Grabner, Phys. Rev. 79, 314, 829 (1950).
 19. С. Besset, J. Horowitz, A. Messiah, J. M. Winter, J. phys. et radium 15, 251 (1954).
 20. J. Brossel, B. Cagnac, A. Kastler, J. phys. et radium 15, 6 (1954).
 21. P. Kusch, Phys. Rev. 93, 1022 (1954); 101, 627 (1956).
 22. W. Anderson, Phys. Rev. 104, 850 (1956).
 23. J. I. Kaplan, S. Meiboom, Phys. Rev. 106, 499 (1957).
 24. N. Bloembergen, P. Sorokin, Phys. Rev. 110, 865 (1958).
 25. P. Sorokin, I. L. Gelles, W. V. Smith, Phys. Rev. 112, 1513 (1958).
 26. J. M. Winter, Ann. phys. 4, 745 (1959).
 27. S. Yatsiv, Phys. Rev. 113, 1522, 1538 (1959).
 28. A. Kastler, Ann. Arbor Conf. on Optical Pumping, Univ. of Michigan, 1959, crp. 71. стр. 71.

- 29. Г. В. Скроцкий, Т. Г. Изюмова, УФН 73, 423 (1961). 30. W. Kaiser, C. G. B. Garrett, Phys. Rev. Letts 7, 229 (1961).
- 31. D. A. Kleinman, Phys. Rev. 125, 87 (1962) (см. перевод в сб. «Лазеры», М., ИЛ, 1963, стр. 121).
- 32. J. D. A bella, Phys. Rev. Letts 9, 453 (1962).
 33. D. R. Bates, A. Damgaard, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 242, 104 (1949).
- 34. P. M. Stone, Phys. Rev. 127, 1151 (1962).
- 35. J. A. Giordmaine, J. A. Howe, Phys. Rev. Letts 11, 207 (1963). 36. W. Peticolas, J. P. Goldsborough, K. E. Rieckhoff, Phys.
- Rev. Letts 10, 1 (1963). 37. S. Singh, B. P. Stoicheff, J. Chem. Phys. 38, 2032 (1963). 38. R. G. Kepler, J. C. Caris, A. Avakian, E. Abramson, Phys.
- Rev. Letts. 10, 400 (1963).
- 39. H. G. Andresen, H. Welling, C. M. Kellington, Phys. Rev. Letts 11, 361 (1963).
- 40. J. J. Hopfield, J. M. Worlock, K. Park, Phys. Rev. Letts 11, 414 (1963).

- 41. K. Teegarden, Phys. Rev. 108. 660 (1957).
 42. R. S. Knox, N. Inchauspe, Phys. Rev. 116, 1093 (1959).
 43. J. Ducuing, N. Bloembergen, Phys. Rev. A133, 1493 (1964).
 44. L. Mandel, Proc. Third Quantum Electronics Conference, Paris, 1963, crp. 101.
 45. B. Bronstettein, Phys. Rev. 425 (1962).

- 45. R. Braunstein, Phys Rev. 125, 475 (1962).
 46. R. London, Proc. Phys. Soc. 80, 952 (1962).
 47. R. Braunstein, N. Ockman, Phys. Rev. A134, 499 (1964).
 48. G. D. Mahan, J. J. Hopfield, J. Appl. Phys. 34, 1531 (1963).
 49. R. E. Makinson, Proc. Phys. Soc. A64, 135 (1951).

- 50. R. Smith, Phys. Rev. 128, 2225 (1962). 51. А.З. Векслер, Квантовая теория фотоэффекта и термоэмиссии в металлах и полупроводниках, Диссертация на звание канд. физ.-матем. наук (Уральский гос. ун-т, 1956).

- 52. I. A dawi, Phys. Rev. A134, 788 (1964).
 53. D. Lichtman, J. Ready, Phys. Rev. Letts 10, 342 (1963).
 54. S. Geltman, Phys. Letts 4, 168 (1963).
 55. R. H. Sands, F. D. Golgrove, P. A. Franken, Ann. Arbor. Conf. on Optical Pumping, 1959, crp. 184.
- 56. F. D. Colgrove, P. A Franken, R. R. Lewis, R. H. Sands, Phys. Rev. Letts 3, 420 (1959).

- 57. J. N. Dodd, Proc. Phys. Soc. 77, 669 (1961); 78, 65 (1961).
 58. P. Thaddeus, R. Novick, Phys. Rev. 126, 1774 (1962).
 59. A. Lurio, R. Novick, Phys. Rev. A134, 608 (1964).
 60. Е. Б. Александров, О. В. Колстантинов, В. И. Перель, 60. Е. В. Александров, О. В. Копстантинов В. А. Ходовой, ЖЭТФ 45, 503 (1963). 61. С. J. Favre, Е. Geneux, Phys. Letts 8, 190 (1964). 62. В. А. Ходовой, ЖЭТФ 46, 331 (1964). 63. А. Javan, Phys Rev. 107, 1579 (1957). 64. S. Yatsiv, Phys Rev 113, 1539 (1959). 65. Т. Vatsiw, K. Skimoda, Advances in Constant

- '64. S.
- T. Yajima, K Shimoda, Advances in Quantum Electronics, Columbia Univ. Press, N. Y -- London, 1961, crp. 548. 65. T.
- 66. T. Yajima, J. Phys. Soc. Japan 16, 1594, 1709 (1961).
- 67. J. Fontana, R. Pantell, R. Smith, Advances in Quantum Electronics, Columbia Univ. Press, N. Y. London, 1961, crp. 612.
 68. J. Fontana, R. Pantell, R. Smith, Electronics 35 (19), 42 (1962).
 69. J. Fontana, R. Pantell, R. Smith, Proc. IRE 50, 469 (1962).

- 70. N. Bloembergen, R. V Pound, Phys. Rev. 95, 8 (1954).
- 71. В. М. Файн, УФН 64, 273 (1958)
- 72. А. В. Восканян, Д. Н. Клышко, В. С. Тусманов, ЖЭТФ 45, 1399 (1963).
- R. H. Pantell, R. G. Smith, IEEE Trans. Microwave Theory and Techn. 11, 317 (1963). 73. R. H.
- 74. В. М. Файн, Изв. вузов (Радиофизика) 5, 697 (1962).
- 75. C. M. Kellington, Phys. Rev. Letts 9, 57 (1962). Andresen, H. Welling, C. M. Kellington, Phys. Rev. 76. C. H. Letts 11, 361 (1963).
- 77. P. A. Franken, A. Rev. Letts 7, 118 (1961). A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Phys.
- 78. P. A. Franken, J. F. Ward, Revs. Mod. Phys. 35, 23 (1963). 79. N. Bloembergen, Proc. IEEE 51, 124 (1963).
- 80. A. Savage, R.C. Miller, Appl. Optics 1, 661 (1962).

- 81. R. C. Miller, D. A. Kleinman, A. Savage, Phys. Rev. Letts 11, 146 (1963).
- 82. B. Lax, J. G. Mavroides, D. E. Edwards, Phys. Rev. Letts 8, 166 (1962).
- 83. J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Per-shan, Phys. Rev. 127, 1918 (1962).
- 84. R. London, Proc. Phys. Soc. 80, 952 (1962).

- 84. R. L 6 n d 6 n, Proc. Phys. Soc. 80, 552 (1962). 85. P. L. Kelley, J. Phys. Chem. Solids, 24, 607, 1113 (1963). 86. D. A. Kleinman, Phys. Rev. 128, 1761 (1962). 87. B. H. Кариман, ЖЭТФ 44, 1307 (1963). 88. J. H. Овандер, Физика твердого тела 5, 872 (1963). 89. N. Bloembergen, Y. R. Shen, Phys. Rev. A133, 37 (1964). 90. J. F. Ward, P. A. Franken, Phys. Rev. A133, 183 (1964).

- 404 (1962).

- 404 (1902).
 94. D. A. Kleinman, Phys. Rev. 126, 1977 (1962).
 95. R. C. Miller, Phys. Rev. 131, 95 (1963).
 96. A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, Phys. Rev. Letts 11, 14 (1963).
 97. P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, C. M. Savage, Phys. Rev. Letts 8, 21 (1962).
 98. L. C. Gord meine, Phys. Rev. Letta 8, 40 (1962).
- 98. J. A. Giordmaine, Phys. Rev. Letts 8, 19 (1962).
 99. R. Terhune, Appl. Phys. Letts 2, 55 (1963).
- 100. С. А. Ахманов, А. Н. Ковригин, Р. В. Хохлов, О. Н. Чупаев, ЖЭТФ 45, 1336 (1963).
- 101. J. K. Wright, Proc. IEEE 51, 1662 (1963).
- 102. P. Franken, Proc. Third Quantum Electronics Conference, Paris, 1963, стр. 1495.
- 103. N. Bloembergen, Proc. Third Quantum Electronics Conference, Paris, 1963, стр. 1501.
- 104. P. D. Maker, R. W. Terhune, C. M. Savage, Proc. Third Quantum Electronics Conference, Paris, 1963, crp. 1559. 105. M. Bass, P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Wein-
- reich, Phys. Rev. Letts 8, 18 (1962).

- reich, Phys. Rev. Letts 8, 18 (1962).
 106. R. C. Miller, A. Savage, Phys. Rev. 128, 2175 (1962).
 107. R. H. Kingston, Proc. IRE 50, 472 (1962).
 108. N. M. Kroll, Phys. Rev. 127, 1207 (1962)
 109. C. A. Ахманов, P. B. Хохлов, ЖЭТФ 43, 351 (1962).
 110. A. W. Smith, N. Braslau, J. Appl. Phys. 34, 2105 (1963).
 111. A. Javan, C. H. Townes, Quarterly Progress Report No. 66, MIT Research Lab. of Electronics, Cambridge, Mass., July 15, 1962.
 112. J. H. Dennis, P. R. Longaker, R. H. Kingston, Proc. Third Quantum Electronics Conference, Paris, 1963, crp. 1627.
 113. K. E. Niebuhr, Appl. Phys. Letts 2, 136 (1963).
- 413. K. E. Niebuhr, Appl. Phys. Letts 2, 136 (1963).
 114. M. Bass, P. A. Franken, J. F. Ward, G. Weinreich, Phys. Rev. Letts 9, 446 (1962).
- 115. N. Bloembergen, P. S. Pershan, Phys. Rev. 128, 606 (1962).
- 116. J. Ducuing, N. Bloembergen, Phys. Rev. Letts 10, 474 (1963).

- 110. J. Ducuing, N. Bloembergen, Phys. Rev. Letts 10, 474 (1963).
 117. N. Bloembergen, J. Ducuing, Phys. Letts 6, 5 (1963).
 118. A. D. White, J. D. Ridgen, Proc. IRE 50, 1697 (1962).
 119. N. I. Adams, P. B. Schoefer, Appl. Phys. Letts 3, 19 (1963).
 120. J. A. Armstrong, M. I. Nathan, A. W. Smith, Appl. Phys. Letts 3, 68 (1963).

- 3, 68 (1963).
 121. M. Garfinkel, W. E. Engeler, Appl. Phys. Letts 3, 178 (1963).
 122. S. P. S. Porto, D. L. Wood, J. Opt. Soc. Amer. 52, 251 (1962).
 123. B. P. Stoicheff, Proc. 10th Colloquium Spectroscopium Internationale, vol. 1, Spectran Books, Washington, 1963, crp. 399.
 124. Г. Е. Данильцева, В. А. Зубов, М. М. Сущинский, Н. К. Шувалов, ЖЭТФ 44, 2193 (1963).
 125. Н. Коgelnik, S. P. S. Porto, J. Opt. Soc. Amer. 53, 1446 (1963).
 126. F. J. McClung, D. Weiner, J. Opt. Soc. Amer. 54, 641 (1964).
 127. E. E. Wood bury, W. K. Ng, Proc. IRE 50, 2367 (1962).
 128. G. Eckhardt, R. W. Hellwarth, F. J. McClung, S. E. Schwarz, D. Weiner, E. J. Wood bury, Phys. Rev. Letts 9, 455 (1962). 455 (1962).
- 129. M. Geller, D. P. Bortfeld, W. R. Sooy, Appl. Phys. Letts 3, 36 (1963). 130. M. Geller, D. P. Bortfeld, W. R. Sooy, E. J. Woodbury, Proc. IEEE 51, 1236 (1963).

- 131. B. P. Stoicheff, Phys. Letts 7, 186 (1963).
 132. H. J. Zeiger, P. E. Tannenwald, S. Kern, R. Herendeen Phys. Rev. Letts 11, 419 (1963).
- 133. G. Eckhardt, D. P. Bortfeld, M. Geller, Appl. Phys. Letts 3 137 (1963).
- 134. R. Chiao, B. P. Stoicheff, Phys. Rev. Letts 12, 290 (1964).
 135. R. W. Minck, R. W. Terhune, W. G. Rado, Appl. Phys. Letts 3

- 135. R. W. Minck, R. W. Terhune, W. G. Rado, Appl. Phys. Letts 3 181 (1963).
 136. R. W. Hellwarth, Phys. Rev. 130, 1850 (1963).
 137. R. W. Hellwarth, Appl. Optics 2, 847 (1963).
 138. R. London, Proc. Phys. Soc. 82, 393 (1963).
 139. H. J. Zeiger, P. E. Tannenwald, Proc. Third Quantum Electronic Conference, Paris, 1963, crp. 1589.
 140. E. Garmire, F. Pandarese, C. H. Townes, Phys. Rev. Letts. 11 460 (4062).
- 160 (1963).

- 140 (1903).
 141. В. М. Файн, Э. Г. Ящик, ЖЭТФ 46, 695 (1964).
 142. В. Т. Платоненко, Р. В. Хохлов, ЖЭТФ 46, 556 (1964).
 143. G. Rivoire, Compt. rend. 258, 4001, 4470 (1964).
 144. Е. Garmire, Bull. Amer. Phys. Soc. 9, 490 (1964).
 145. R. W. Hellwarth, F. J. McClung, W. G. Wagner, D. Weiner, Bull. Amer. Phys. Soc. 9, 470 (1964).